

**Universidade Federal do Rio Grande do Sul**

**A importância da celadonita como agente transportador de água e elementos incompatíveis em zonas de subducção.**

Aluno: Roberto Vicente Schmitz Quinteiro

Porto Alegre, 2017



**A importância da celadonita como agente transportador de água e elementos incompatíveis em zonas de subducção.**

**Aluno:** Roberto Vicente Schmitz Quinteiro

**Orientador:** Prof. Dr. Rommulo Vieira Conceição.

Trabalho de Conclusão do Curso de Geologia do Instituto de Geociências da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Apresentado na forma de monografia, junto à disciplina Projeto Temático em Geologia III, como requisito parcial para obtenção do grau Bacharel em Geologia.

Porto Alegre, 2017

# **UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL**

**Reitor:** Rui Vicente Oppermann

**Vice-Reitora:** Jane Fraga Tutikian

## **INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS**

**Diretor:** André Sampaio Mexias

**Vice-Diretor:** Nelson Luiz Sambaqui Gruber

Quinteiro, Roberto Vicente Schmitz

A importância da celadonita como agente transportador de água e elementos incompatíveis em zonas de subducção. / Roberto Vicente Schmitz Quinteiro. - Porto Alegre: IGEO/UFRGS, 2017. [62 f.] il.

Trabalho de Conclusão de Curso (Monografia). - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Trabalho de Conclusão do Curso de Geologia. Instituto de Geociências. Porto Alegre, RS - BR, 2017.

Orientador: Romulo Vieira Conceição

1. Celadonita. 2. Argilominerais. 3. Metassomatismo. 4. Altas pressões. I. Título.

CDU 550.4

---

Catálogo na Publicação

Biblioteca Instituto de Geociências - UFRGS

Sônia Teresinha Duarte de Oliveira

CRB 10/2310

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS  
DEPARTAMENTO DE GEOLOGIA  
CURSO DE GRADUAÇÃO EM GEOLOGIA**

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova o Trabalho de Conclusão de Curso “A importância da celadonita como agente transportador de água e elementos incompatíveis em zonas de subducção.”, elaborado por Roberto Vicente Schmitz Quinteiro, como requisito parcial para obtenção do grau Bacharel em Geologia.

**Comissão Examinadora:**

---

Juliana Charão Marques

---

José Carlos Frantz

---

Bruno L. D. Horn

## **Agradecimentos**

Agradeço a todas as pessoas que me acompanharam nessa caminhada. Agradeço principalmente aos meus pais, que foram responsáveis diretos para que esse trabalho acontecesse. Agradeço ao Rommulo, grande amigo que teve uma grande confiança em mim. Agradeço a Márcia pela grande parceria e uma das responsáveis por esse trabalho. Agradeço ao grupo de pesquisa: Larissa, Daniel, Marcio, Tiago, Vitor, Vinicius e Fernanda, grandes companheiros que me ajudaram em cada decisão tomada. Agradeço a Naira, Otelo e Lucas que colaboraram muito com essa pesquisa. Agradeço a todos os técnicos envolvidos que tornaram esse trabalho possível.

Muito obrigado a todos!

## RESUMO

A reciclagem de elementos incompatíveis e voláteis em zonas de subducção gera o metassomatismo na cunha mantélica. Fazem parte dos agentes transportadores, de água e elementos incompatíveis, argilominerais continentais e produtos da alteração de crosta oceânica. No presente trabalho, utilizamos a celadonita, com menores quantidades de saponita e pirita, como paragênese representativa de crosta oceânica alterada, enriquecida em água e potássio pelos processos hidrotermais de fundo oceânico. A celadonita utilizada nos experimentos provém de vesículas dos basaltos da Formação Serra Geral, porém tendo química e mineralogia muito semelhante às alterações de fundo oceânico. Para simular o ambiente de subducção foi utilizada uma prensa de 1000ton com perfil toroidal. As pressões utilizadas foram de 2,5GPa, 4GPa e 7,7GPa e temperaturas entre 200 e 900°C. Os processamentos a 1atm foram realizados em forno Carbolite. Foram realizadas análises de DRX, FTIR, MEV, DTA, TGA e ME. Os dados obtidos demonstram um aumento da estabilidade da celadonita com o aumento da pressão, chegando até 700°C a 7,7GPa. Nos experimentos altas pressões e condições redutoras, o aumento da temperatura provoca mudanças graduais no sítio octaédrico, modificando a estrutura de dioctaédrica para trioctaédrica que é concomitante a mudança da pirita para pirrotita. O aumento da estabilidade da celadonita com o aumento da pressão e seu posterior metamorfismo para flogopita demonstra um eficiente mecanismo metassomático terrestre. Esses resultados demonstram a não necessidade de contribuição continental com sedimentos para o metassomatismo mantélico e que possíveis agentes metassomatizantes surgiram no Planeta antes mesmo de haver uma crosta continental estável, sendo necessário apenas a presença de água superficial e uma litosfera oceânica alterável.

**Palavras-Chave:** celadonita, argilominerais, metassomatismo, altas pressões, altas temperaturas, manto, subducção.

## ABSTRACT

The recycling of incompatible elements and water in subduction zones produces wedge plate metasomatism. Continental clays and the alteration of the oceanic crust are inputs of water and incompatible elements in this recycling system. In this study, we decided to choose celadonite, with small part of saponite and pyrite, like a representative paragenesis of alteration from oceanic crust enriched in water and potassium. The chosen celadonite to the runs comes from basalts vesicules of Serra Geral Formation. It has the same chemistry and impurities like an oceanic crust alteration. To the simulation of subduction zone was chosen a 1000ton toroidal chamber press. The range of pressures conditions is 2,5 GPa, 4GPa e 7,7GPa and the temperatures with range between 200 and 900°C. A Carbolite furnace was used in the experiments with 1atm. The analysis made DRX, FTIR, MEV, DTA, TGA e ME. This study demonstrates that celadonite stability increase with the increase the pressure, reaching up to 700°C and 7.7GPa. In the runs with reduction conditions and high pressure, the temperature increase causes gradual changes in the octahedral site, modifying the structure of dioctahedral to trioctahedral mica. This change is concomitant with the change from pyrite to pyrrhotite. The increase in the stability of celadonite with increasing pressure and its subsequent metamorphism to phlogopite-annite series shows an efficient terrestrial metasomatic mechanism. These results demonstrate that recycling incompatible elements and water in the Earth doesn't need continental contribution for mantle metasomatism and possible metasomatizing agents appeared on the planet even before a stable continental crust, requiring only the presence of surface water and an alterably oceanic lithosphere.

Key words: celadonite, clay minerals, metasomatism, high pressures, high temperatures, mantle, subduction zone.

## Lista de Tabelas

Tabela I Análise de microsonda do monografia de Tolotti .....	18
Tabela II Análise EDS, processamento 2,5GPa 500°C.....	35
Tabela III Análise EDS, processamento 2,5GPa 700°C.....	35.
Tabela IV Análise EDS, processamento 4GPa 900°C.....	42
Tabela V Análise de microsonda 7,7GPa 700°C .....	49

## Lista de figuras

Figura 1 Dessenho esquemático de subducção.....	2
Figura 2 Foto celadonita.....	4
Figura 3 Desenho da estrutura da celadonita.....	4
Figura 4 Gráfico de profundidades utilizadas nos experiementos.....	8
Figura 5 Mosaico de imagens, prensa.....	10
Figura 6 Desenho esquemático da calibração de temperatura.....	11
Figura 7 Forno Carbolite.....	12
Figura 8 DTA Shimadzu.....	16
Figura 9 TGA Shimadzu.....	17
Figura 10 Microsonda IGEO.....	19
Figura 11 Difração de Raios X da amostra Natural.....	21
Figura 12 DTA e TGA da amostra natural.....	23
Figura 13 FTIR da amostra natural.....	24
Figura 14 Imagem de MEV da amostra natural.....	25
Figura 15 DRX do processamento a 1atm.....	27
Figura 16 DRX do processamento a 1atm no plano basal.....	27
Figura 17 Parâmetro b 1atm.....	28
Figura 18 FTIR 1atm 600 a 2000cm <sup>-1</sup> .....	29
Figura 19 FTIR 1atm 2700 a 4000cm <sup>-1</sup> .....	30
Figura 20 MEV 400°C a 1atm.....	31
Figura 21 MEV 800° a 1atm.....	31
Figura 22 DRX entre 5° a 30° na pressão de 2,5GPa.....	33
Figura 23 Planos basais a 2,5GPa.....	34
Figura 24 Parâmetro b a 2,5GPa.....	34

Figura 25 FTIR em 2,5GPa entre 600 e 2000cm <sup>-1</sup> .....	35
Figura 26 FTIR em 2,5GPa entre 2700 e 4000cm <sup>-1</sup> .....	36
Figura 27 MEV 500°C a 2,5GPa.....	37
Figura 28 MEV 700°C a 2,5GPa.....	38
Figura 29 DRX entre 5° a 30° na pressão de 4GPa.....	40
Figura 30 Planos basais a 4GPa.....	41
Figura 31 Parâmetro b a 4GPa.....	41
Figura 32 FTIR em 4Pa entre 600 e 2000cm <sup>-1</sup> .....	42
Figura 33 FTIR em 4GPa entre 2700 e 4000cm <sup>-1</sup> .....	43
Figura 34 FTIR em 900°C a 4GPa.....	43
Figura 35 MEV 700°C a 4GPa.....	44
Figura 36 MEV 900°C a 4GPa.....	45
Figura 37 DRX entre 5° a 30° na pressão de 7,7GPa.....	46
Figura 38 Planos basais a 7,7GPa.....	47
Figura 39 Parâmetro b a 7,7GPa.....	47
Figura 40 FTIR em 7,7Pa entre 600 e 2000cm <sup>-1</sup> .....	48
Figura 41 FTIR em 7,7GPa entre 2700 e 4000cm <sup>-1</sup> .....	49
Figura 42 FTIR em 900°C a 7,7GPa.....	49
Figura 43 MEV 800°C a 7,7GPa.....	50
Figura 44 MEV 800°C a 7,7GPa.....	51
Figura 45 Imagem da microsonda a 700°C e 7,7 GPa.....	52
Figura 46 Compilação dos parâmetros b.....	56
Figura 47 Diagrama de fases.....	58

## Lista de abreviaturas e siglas

- a.u. – unidades arbitrárias (*arbitrary units*).
- C – abreviatura utilizada para celadonita nos difratogramas.
- Cel – celadonita.
- Coe – coesita.
- d* – distância em Å.
- DTA – análise térmica diferencial (*differential thermal analysis*).
- DRX – difração de raios X.
- EDS – espectrômetro por dispersão em energia (*energy dispersive spectrometre*).
- En – Enstatita.
- F – com componente trioctaédrico.
- Flo/Ani – micas pertencentes a série flogopita – anita.
- FTIR – espectroscopia infravermelho por Transformada de Fourier (*Fourier Transform infrared spectroscopy*).
- GPa – giga Pascal ( $10^9$  Pa).
- hBN – nitreto de boro hexagonal (*hexagonal boron nitride*).
- Hm – hematita.
- HPHT – alta pressão e alta temperatura (*high-pressure high-temperature*).
- LAPMA – Laboratório de Altas Pressões e Materiais Avançados.
- ME – Microsonda Eletrônica.
- MEV – microscópio eletrônico de varredura.
- P-T – pressão e temperatura.
- Pi – pirita.
- Po – pirrotita.
- Qtz – quartzo.
- S – abreviatura utilizada para saponita nos difratogramas.
- So – saponita.
- TGA – análise termogravimétrica (*thermogravimetric analysis*).
- X – Mineral com ângulos 001 não indentificado quando ocorre o processo de fusão ou amorfização da amostra.

## Sumário

1. Introdução .....	1
2 - METODOLOGIA.....	7
2.1 Aquisição das amostras .....	7
2.2 Experimentos de Alta Pressão em Prensa Hidráulica .....	8
2.3 Forno de alta temperatura .....	12
2.4 Difração de Raios X.....	13
2.5 Espectroscopia Infravermelho por Transformada de Fourier .....	14
2.6 Análise Termo Diferencial .....	15
2.7 Análise Termo Gravitacional.....	16
2.8 Imageamento por elétrons secundários em microscópio eletrônico de varredura .....	17
2.9 Microsonda Eletrônica .....	18
3 Resultados .....	19
3.1 Caracterização da Amostra Utilizada .....	19
3.1.1 Difração de Raios X.....	20
3.1.2 TGA e DTA.....	22
3.1.3 Espectroscopia por Transmissão de InfraVermelho.....	23
3.1.4 Microscópio Eletrônico de Varredura .....	24
4. Experimentos com Alta Temperatura e Pressão Ambiente .....	25
4.1 Difração de Raios X.....	26
4.2 Espectro por Transmissão de Infravermelho.....	28
4.3 MEV .....	30
5 Experimentos em Altas Pressões .....	32
5.1 Experimentos a 2,5GPa.....	32
5.1.1 Difração de Raios X.....	32
5.1.2 Espetroscopia Infravermelho .....	35
5.1.3 Microscopio Eletrônico de Varredura .....	36
5.2 Experimentos a 4 GPa.....	39
5.2.1 Difração de Raios X.....	39
5.2.2 Espetroscopia por Transmissão de Infravermelho .....	42
5.2.3 Microscopio Eletrônico de Varredura .....	44
5.3 Experimentos a 7,7GPa.....	45

<b>5.3.1 Difração de Raios X</b> .....	45
<b>5.3.2 Espectroscopia por Transmissão de Infravermelho</b> .....	48
<b>5.3.3 Microscopio Eletrônico de Varredura</b> .....	50
<b>5.3.4 Microssonda Eletrônica</b> .....	51
<b>6. Discussão dos Resultados</b> .....	53
<b>7. Conclusões</b> .....	59
<b>8. REFERÊNCIAS</b> .....	60

## 1. Introdução

O enriquecimento do manto em elementos químicos incompatíveis e em água em zonas de subducção é um importante processo na tectônica pós Arqueana (MÖLLER, *et al.* 1995; ZHENG e ZHAO, 2017). Um dos principais elementos nesse processo é o potássio, elemento incompatível que pode gerar metassomatismo da cunha mantélica (NTAFLOS *et al.* 2004), gerar magmas alcalinos e cálcio-alcalinos e, devido ao isótopo  $^{40}\text{K}$ , pode contribuir para o aquecimento interno do planeta. A água que o acompanha neste mesmo processo pode facilitar a fusão mantélica e a geração de magmas (ZHENG e ZHAO, 2017). Trabalhos anteriores têm demonstrado que esmectitas, minerais muito presentes nos sedimentos pelágicos, ricas em água e potássio, podem ser estáveis a condições de pressão e temperatura do manto superior, contribuindo com K e água para o manto terrestre após a sua transformação em muscovita e posterior fusão total ou parcial da muscovita a profundidades mais altas (CARNIEL *et al.* 2014, CADEÑO, 2015). Além de argilas alóctones, a crosta oceânica pode sofrer alteração a baixas temperaturas com circulação passiva de fluídos após se afastar da dorsal mesoceânica (SCHRAMM *et al.* 2005). A circulação passiva de fluídos frios muda a composição química da crosta oceânica e sua mineralogia. Essa alteração cria óxidos hidróxidos e argilominerais autóctones formando um sistema enriquecido em elementos incompatíveis (K, Rb, Cs, Li, B e LREE) e hidratado (SCHRAMM *et al.* 2005). A crosta oceânica disponibiliza Fe, Mg e Si enquanto o oceano disponibiliza os elementos incompatíveis para formação dessa paragênese secundária. Essa alteração é capaz de mudanças químicas significativas na crosta oceânica porém não causa mudanças significativas da composição dos oceanos (SCHRAMM *et al.* 2005). Essa mudança de composição é gradual e aumenta conforme o tempo de exposição às águas oceânicas e sua distancia da dorsal. Regimes de subducção Tipo Mariana, no Oeste do Pacífico (Figura 1), tem pouca contribuição continental e o principal agente metassomatizante é a crosta oceânica alterada (ZHENG e ZHAO, 2017). As crostas oceânicas muito antigas, diferente das crostas jovens, possuem densidade elevada e baixo coeficiente térmico, devido a sua alteração e o afastamento da dorsal. Essas características ocasionam o alto grau de mergulho gerando uma baixa geoterma durante o início da subducção (ZHENG e ZHAO, 2017), permitindo a maior

estabilidade dos minerais de alteração envolvidos. Um dos primeiros minerais a serem formados na crosta oceânica alterada é a celadonita, uma fase rica em K e água que altera a composição química total da crosta oceânica que será subductada

Figura 1: Desenho ilustrativo de zonas de subducção envolvendo duas placas oceânicas.



Modificado de ZHENG E ZHAO (2017).

Descrições de rochas vulcânicas do assoalho oceânico e de rochas agora expostas nos continentes demonstram que a celadonita é somente um de muitos minerais secundários. Os minerais que geralmente ocorrem intimamente ligados a celadonita são argilominerais, como nontronita e saponita, bem como calcita, sílica, zeolitas, clorita e pirita (SCHRAMM *et al.* 2005; ODIN *et al.* 1988). A assembleia mineral de alteração nos basaltos de fundo oceânico varia de 1% a 16% em volume, podendo alcançar até 100% em volume em brechas, preenchendo vesículas, fraturas, substituindo minerais e vidros (SCHRAMM *et al.* 2005). Sua formação na

crosta oceânica está ligada ao hidrotermalismo de baixas temperaturas e é progressiva com o afastamento da dorsal (ODIN, *et al.* 1988, SCHRAMM *et al.* 2005). É extremamente raro que a celadonita ocorra sozinha como um produto secundário de alteração em unidades vulcânicas.

### CELADONITA

A celadonita é um argilomineral, verde azulado (FIGURA 2), rico em ferro e potássio. Segundo Sashkina (1961), a celadonita é formada por alteração de basaltos por coagulação conjunta de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{SiO}_2$  de uma solução coloidal saturada em álcalis. Segundo Odin (1988), outro fator importante é a presença de fluídos oxidantes. Durante a formação da celadonita o ferro é incorporado no estado férrico. A oxidação na crosta oceânica pode estar relacionada à presença de água do mar como o principal fluído circulante. Em basaltos continentais ela está relacionada com eventos pós-magmático pela circulação de fluídos frios. A celadonita pode ser encontrada associada à alteração de rochas tanto continentais como em rochas da crosta oceânica que sofreram circulação de fluídos ricos em álcalis com temperatura entre 50 e 90°C (ODIN *et al.* 1988). A diversidade de lugares onde há a formação da celadonita reflete a não dependência de um fluído com fonte específica para sua formação. Este argilomineral é caracterizado por uma estrutura tipo T-O-T (tetraedro-octaedro-tetraedro) bem ordenada, onde as camadas tetraédricas têm alto teor de Si, as camadas octaédricas são ocupadas com diferentes elementos, mas, com baixos conteúdos de alumínio, e pelas intercamadas serem ricas em potássio (FIGURA 3) (ODIN *et al.* 1988). A celadonita possui estrutura dioctaédrica. As camadas octaédricas são predominantemente compostas por Fe, Mg. O conteúdo de Fe tem altos teores de  $\text{Fe}^{3+}$ . Essa configuração dioctaédrica gera uma vacância na camada octaédrica (ODIN *et al.* 1988).

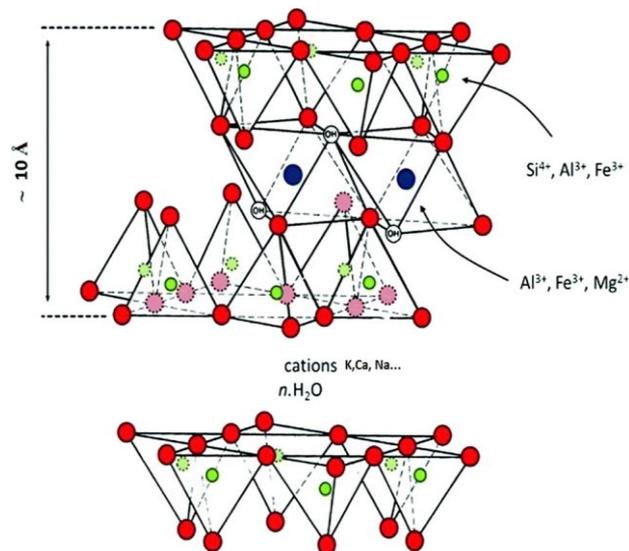
Diferente argilominerais como a esmectita, a celadonita não tem uma camada expansiva e não sofre troca de cátion na intercamada. Sua estrutura é similar à muscovita e diferente das esmectitas que sofrem desidratação com o processo de ilitização, sua perda de água se dá a partir de reações que envolvam altas temperaturas, como nos processos metamórficos, ou por fusão. Dessa forma o seu conteúdo original de água é perdido em temperaturas mais elevadas que esmectitas.

O trabalho de conclusão de Tolotti (2015), analisa preenchimentos de vesículas por argilominerais nos basaltos da Formação Serra Geral na região do alto Uruguai, Rio Grande do Sul. Este trabalho demonstra que por vezes a celadonita tem alto grau de pureza no interior de vesículas com menores quantidades de esmectitas, sulfetos e óxidos associados. Apesar dos preenchimentos acontecerem em basaltos continentais as análises químicas e física deste trabalho concorda com os resultados compilados por Odin (1981) para identificação da celadonita.

Figura 2 Celadonita utilizada nos experimentos.



Figura 3: Estrutura do argilomineral celadonita, demonstrando caráter dioctaédrico que estão preenchidos por esferas azuis.



Modificado de S. Ismadji *et al.*(2015).

## Estudos experimentais

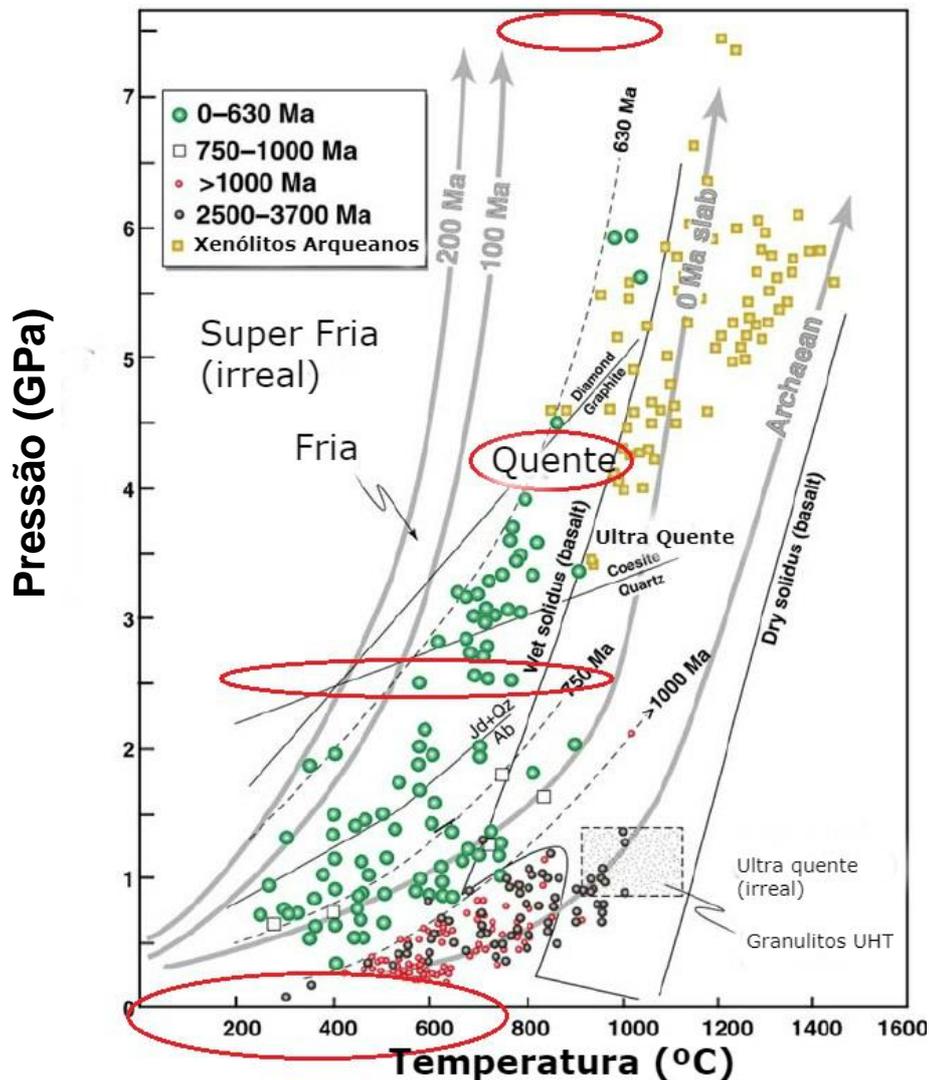
Kallai e Rozenson (1980) demonstram que sucessivos estágios de desidroxilação podem ocorrer por fatores como: 1) migração de prótons, 2) desidroxilação localizada sem alterações significativas na configuração geral das folhas octaédricas e 3) perda da maioria das hidroxilas com concomitante alteração nas dimensões das células. No mesmo trabalho é demonstrado os possíveis processos causados pelo aquecimento de filossilicatos que podem ou não, acontecer simultaneamente: oxidação de cátion, perda de água para formar  $H_2O$ , migração de cátions para diferentes sítios e desintegração da estrutura. Neste estudo foi demonstrado que perda da hidroxila na celadonita é concomitante com a oxidação do  $Fe^{2+}$  e a formação de hematita. Esse trabalho foi realizado em pressão ambiente e com temperatura inferior a  $700^{\circ}C$ .

Green (1981), realizou experimentos envolvendo fengita, biotita e basalto sintético com intervalo de pressão entre 2,5 e 3,0GPa e temperaturas entre 800 e  $1000^{\circ}C$ . Como resultado, obteve a formação de micas com graus de ocupação variável no octaédrico entre 2 e 3 átomos por célula unitária. Após os  $900^{\circ}C$ , o principal componente é o trioctaédrico. Esses dados demonstram uma solução sólida entre micas com diferentes graus de ocupação no sítio octaédrico. Essa mudança é descrita pela troca de elementos, como  $Al \leftrightarrow 1,5Mg$ , no sítio octaédrico. A mudança estrutural aumenta a estabilidade do mineral, já que micas trioctaédricas têm temperatura de fusão  $>1000^{\circ}C$ . A solubilidade da série muscovita – flogopita foi descrita por Crowley e Roy (1968). O estudo utilizou pressões menores que 0,4GPa e temperaturas entre 900 e  $1300^{\circ}C$ . Nesse estudo, Crowley e Roy (1968), os experimentos partiram de gels com composições variadas envolvendo o sistema  $K_2O-Al_2O_3-MgO-SiO_2-H_2O$ . Esse trabalho correlacionou a composição química e a difração de raios x das micas formadas, demonstrando que a substituição dioctaédrica – tricotaédrica ocorre, porém não detalha a mudança. Parra (2002) descreve uma série de possíveis variações composicionais que podem afetar a estrutura das micas. A mudança da estrutura de Dioctaédrica para Trioctaédrica é

descrita pela substituição de  $\text{Al}^{3+}$  por  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{2+}$ , concomitante com o preenchimento do octaedro vago. ( $\square^{\text{VI}} \text{Al}^{\text{VI}} \text{Al}^{\text{VI}} \leftrightarrow 3(\text{Fe}^{2+}, \text{Mg})^{\text{VI}}$ ). Essa substituição leva a composições intermediárias entre o membro binário muscovita/Al-celadonita e o membro final biotita.

Os trabalhos descritos acima trazem uma grande contribuição de como as mudanças químicas e de oxi-redução causam mudanças estruturais nos minerais dioctaédricos e trioctaédricos e como essas mudanças sofrem influência direta da pressão e temperatura. Em grande parte das soluções sólidas estudadas, onde micas ricas em Fe estão envolvidas, a celadonita se mostra um componente que tem seu campo de estabilidade expandido com o aumento da pressão (GREEN, 1981). Já o trabalho de (SCHRAMM *et al.* 2005) infere que a crosta oceânica alterada, rica em celadonita, é um potencial agente metassomatizante do manto durante o processo de subducção. Logo o presente trabalho testa a estabilidade da alteração da crosta oceânica, celadonita com menores quantidades de pirita e saponita associada, com pressões maiores dos trabalhos previamente descritos e com condições de oxi-redução similares as do manto superior (FROST e MCCAMMON, 2005) com o objetivo de avaliar a sua estabilidade e as fases formadas com e sem pressões em ambientes redutores. As pressões utilizadas representam profundidades de 80km (2,5GPa), 160Km (4GPa), 260km (7,7GPa) e superficial a 1atm. As pressões utilizadas são plotadas como círculos vermelhos na figura XX de SANTOSH, *et. al.* (2010), onde há vários tipos de geotermas terrestres.

Figura 4: Os círculos vermelhos representam as condições experimentais utilizadas.



## 2 - METODOLOGIA

### 2.1 Aquisição das amostras

As amostras de celadonita utilizadas no presente trabalho foram caracterizadas no trabalho desenvolvido por Tolotti (2015). A celadonita provém da província do Serra Geral, retirada de forma manual de níveis vesiculados, na região do Alto Uruguai, nas rodovias BR 158 e 386, entre os municípios de Iraí e Frederico Westphalen. No trabalho de Tolotti (2015) as celadonitas dessas amostras foram separadas manualmente com o auxílio de agulhas, em uma lupa binocular da marca Wild Heerbrugg e posteriormente analisadas com várias técnicas como análise

petrográfica ao microscópio óptico e no microscópio eletrônico de varredura (modos de elétrons secundários e retro espalhados), análises por difração de raios X (DRX), microanálise química por microsonda eletrônica (TOLOTTI, 2015). No trabalho de Tolotti (2015), a Espectroscopia de Mösbauer demonstrou que 70% do ferro total que está no octaedro esta na forma de Fe<sup>3+</sup>. Estas análises demonstram alto grau de pureza da celadonita com menores partes de saponita e pirita associada. Embora esses minerais estejam presentes nas amostras estudadas, suas presenças tornam o experimento mais próximo de um produto de alteração do assoalho oceânico real, no qual podem haver interações entre estas fases minerais. No presente trabalho foram realizados difração de raios X (DRX), espectrometria por transformada de Fourier (FTIR), análise termogravimétrica (TGA), análise termo diferencial (DTA) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Após devidamente caracterizadas foram realizados experimentos com altas temperaturas e altas pressões.

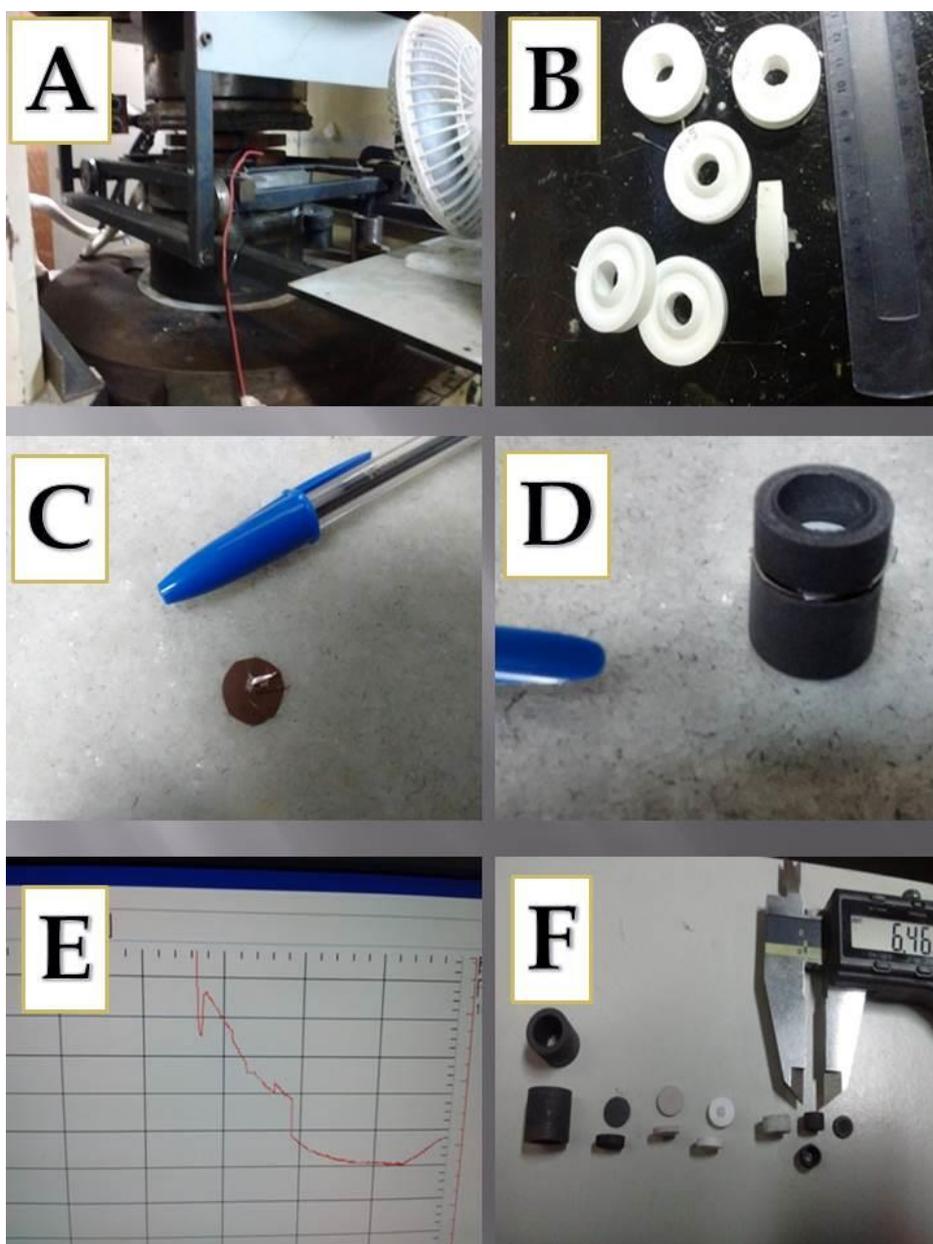
## 2.2 Experimentos de Alta Pressão em Prensa Hidráulica

Experimentos sobre altas pressões e altas temperaturas foram realizados em prensa hidráulica de 1000 toneladas no Laboratório de Altas Pressões em Materiais Avançados (LAPMA) no Instituto de Física, UFRGS (FIGURA 5). O par de câmaras utilizadas possui perfil toroidal que tem uma relativa distribuição homogênea de pressão dentro das câmaras (FIGURA 5). O perfil toroidal da câmara permite atingir pressões de até 7,7GPa. A temperatura máxima é de aproximadamente 2000°C. Os experimentos foram realizados a pressões de 2,5GPa, 4GPa e 7,7GPa (equivalentes a ~80, ~130 e ~280km de profundidade respectivamente) em temperaturas de 200 até 900°C. Todos os processamentos tiveram duração de 8 horas. Esse intervalo de tempo já se demonstrou satisfatório em outros trabalhos da mesma natureza (STEFANI *et al.*, 2014; CARNIEL *et al.*, 2014, CADEÑO, 2015, SOUSA, 2015) como suficiente para que reações *subsolidus* ocorram até atingirem o equilíbrio, o que pode ser atestado pela produção de minerais euédricos em todos os experimentos. Foram produzidas 39 gaxetas de perfil toroidal, de carbonato de cálcio, seguindo os procedimentos dispostos no LAPMA (FIGURA 5). Para cada lote de gaxeta foram

realizadas no mínimo 3 calibrações. A calibração de pressão foi feita com Yb (4GPa) e Bi (2,5GPa e 7,7GPa) pois esses materiais tem transições de fases sobre condições de pressão, sendo possível observar pela variação de sua resistência elétrica (FIGURA 5). A parte superior da câmara é isolada eletricamente da parte inferior por um tubo que possui um corte no meio de sua altura (FIGURA 5). Sendo assim a corrente aplicadas nas câmaras somente passara pelo calibrante do metal escolhido(FIGURA 5 e FIGURA 5). Essas transições têm ótima aproximação com desvios entre 0,5GPa.

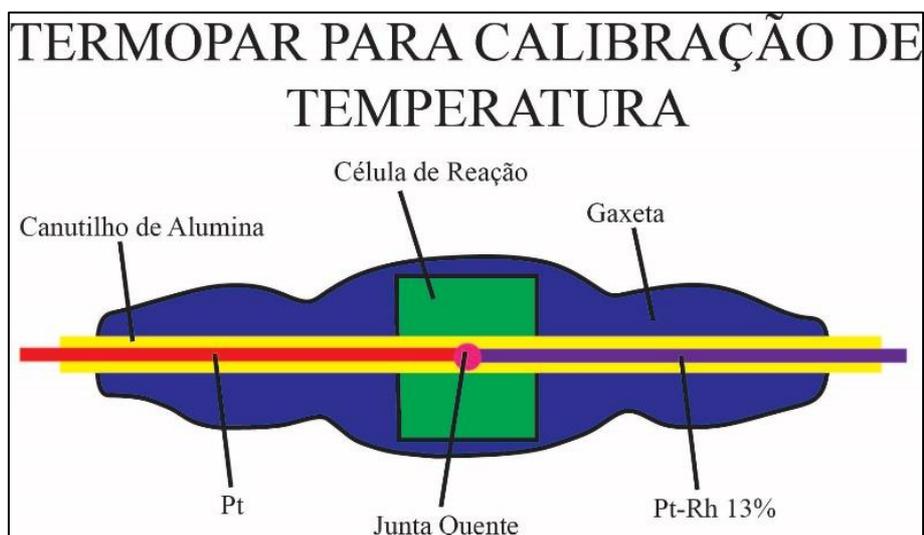
A célula de reação consiste de um cilindro e dois discos de grafite, que atuam como forno, dois discos pirofilita calcinada, que atuam como isolantes térmicos, dois discos e um cilindro de hBN (Nitrato de Boro hexagonal) que atua como meio quase hidrostático para pressão, e uma cápsula de grafite, onde será adicionada a amostra (FIGURA 5). A cápsula de grafite é colocada dentro do cilindro de hBN e suas extremidades são tampadas com os discos de hBN para melhor distribuição da pressão. O cilindro de hBN é colocado dentro do cilindro de grafite, os discos de pirofilita são colocados nas extremidades e a configuração é fechada com duas tampas de grafite uma em cada extremidade para condução da temperatura (FIGURA 5). Essa configuração é colocada dentro de gaxetas de perfil toroidal (FIGURA 5), para distribuição mais homogênea de pressão. A pressão é aplicada gradualmente, depois de atingida a pressão, eleva-se a temperatura até a temperatura desejada. A temperatura é gerada por uma corrente elétrica e a resistência específica do grafite utilizado.

Figura 5: Mosaico de figuras: A) Processamento com câmaras toroidais. B) : Gaxetas de perfil toroidal produzidas com Carbonato de Cálcio. C) A foto mostra um dos lados de contato do calibrante, cada lado terá um contato, sendo assim a parte superior e inferior só tem corrente elétrica sendo passada pelo calibrante (Bi e/ou Yb). D) O tubo de grafite para a calibração é dividido em dois para podermos isolar lados opostos das câmaras. E) Calibração com Bi. As quedas acentuadas demonstram a mudança de estrutura a 2,5 e 7,7GPa. F) Configurações utilizadas nos experimentos. Da esquerda para direita: tubos de grafite, tampas de grafite, tampas de pirofilite, tampas de hBN, tubo de hBN, forno de grafite e tampa de grafite.



Para calibração de temperatura são utilizados termopares de Pt-Pt<sub>87</sub>Rh<sub>13</sub>. Os termopares são introduzidos no centro da gaxeta, dentro da célula de reação, por um furo lateral que atravessa a mesma (FIGURA 6). A temperatura é dada por um diferencial de potencial medido por computador e por um voltímetro, ambos conectados com o termopar. Os dados são comparados com valores tabelados que descrevem a temperatura em função do potencial. Para cada pressão que será trabalhada há uma calibração de temperatura. Os dados são comparados com calibrações anteriores, para construção de curvas de calibração.

Figura 6: Desenho representativo de uma vista lateral do dispositivo de calibração de temperatura.



Fonte: monografia de conclusão de Cadeño (2015).

### 2.3 Forno de alta temperatura

O forno de alta temperatura Carbolite BFL 18/3 foi utilizado para realizar os experimentos à pressão ambiente e condições de oxigênio livre (FIGURA 7). Esse equipamento pode atingir temperaturas de até 1800°C, com erro de ~2°C. Para determinar a temperatura, há um termopar embutido de Pt<sub>20</sub>Rh<sub>80</sub>-Pt<sub>40</sub>Rh<sub>60</sub> que mede a temperatura em tempo real. Os experimentos foram realizados em temperaturas entre 200°C e 800°C, durante 24 horas em cadinhos de alumina abertos, sem atmosfera controlada.

Figura 7: Forno Carbolite utilizado para processamentos a 1atm em ambiente oxidante.



## 2.4 Difração de Raios X

A Difração de Raios X (DRX) é uma ferramenta muito utilizada na análise de argilominerais e micas (Mclachlan Jr., 1957; Brindley & Brown, 1980) que permite obter, de forma rápida e precisa, a dimensão  $d$  dos principais planos cristalográficos de minerais. Também é possível calcular outros parâmetros da estrutura, como volume da célula unitária, comprimento dos eixos dessa célula, e etc., através do refinamento Rietveld (Young, 1995).

Na DRX, os raios X são gerados a partir do bombardeamento de elétrons de alta energia em um alvo metálico (no caso do equipamento que é utilizado neste projeto o cobre). Os elétrons são acelerados em um filamento de tungstênio a uma tensão de 40 a 100kV. Esses elétrons são bruscamente desacelerados pelo metal, produzindo uma radiação contínua de frenagem, radiação *Bremsstrahlung*. O efeito da difração se dá a partir da interferência construtiva entre os raios X característicos emitidos pelo tubo de raio X e os planos cristalinos formados pelo alinhamento de átomos do material. Esse fenômeno pode ser descrito pela Lei de Bragg,  $2d \sin\theta = n\lambda$ , onde  $n$  é a ordem da difração,  $\lambda = \lambda_{Cu-K\alpha}$  (para o equipamento utilizado neste projeto),  $\theta$  é o ângulo de incidência da radiação e  $d$  é a distância interplanar. Análises de Difração de Raios X será feita na amostra natural assim como em todos os experimentos realizados. As amostras serão analisadas usando um Difrator Siemens D-500. Dados serão coletados com radiação  $CuK\alpha$ , num intervalo angular ( $2\theta$ ) de  $3^\circ$  a  $70^\circ$ , com um passo de  $0,05^\circ$  e uma contagem de 2s por passo para todas as amostras. Para o parâmetro  $b$ , o intervalo de ângulo foi entre  $58^\circ$  e  $64^\circ(2\theta)$ , com um passo de  $0,05^\circ$  e uma contagem de 8s por passo para todas as amostras. Os difratogramas deste projeto serão realizados com amostras não orientadas.

O parâmetro  $b$  ou célula  $b$ , reflete o grau de ocupação e o raio dos átomos envolvidos na ocupação do sítio octaédrico. O parâmetro  $b$  é calculado multiplicando por 6 a distância do pico referente ao plano  $[060]$  ( $b = 6X[060] \text{ \AA}$ ). Com o parâmetro  $b$  é possível distinguir filossilicatos de diferentes estruturas (Grim, 1953). Filossilicatos com estrutura dioctaédrica tem valores de parâmetro  $b$  na ordem de  $9\text{\AA}$

([060] = 1,50Å) e filossilicatos trioctaédricos tem o parâmetro  $b$  na ordem de 9,18Å ([060] = 1,53Å), segundo Grim (1995). Essa ocupação reflete o grau de ocupação de cátions divalentes e trivalentes no sítio octédrico. Quanto mais cátions trivalentes ocuparem esses sítios, maior vai ser a formação de octaedros vazios. Além do parâmetro  $b$  Grim (1953) correlaciona a intensidade do pico 002 com a estrutura de micas. Micas dioctaédricas tem picos fortes, enquanto que trioctaédricas não possui picos ou são de pouca intensidade.

Para interpretar as fases presentes, utilizamos o *software SearchMatch*, que possui um banco de dados de fixas cristalográficas que permite rápida identificação das fases envolvidas. Essa técnica tem precisão estimada de 95%, ou seja, com as configurações de análises utilizadas podemos identificar minerais que tenham quantidades superiores a 5% na amostra.

## 2.5 Espectroscopia Infravermelho por Transformada de Fourier

Análises de infravermelho por reflectância difusa (FTIR) foram realizadas na amostra natural assim como em todas processadas. O espectrômetro utilizado é o modelo MB Bomem 100 no intervalo espectral de  $300\text{cm}^{-1}$  a  $4000\text{cm}^{-1}$ . O espectro infravermelho é gerado por um corpo-negro, que libera energia em todos os comprimentos de onda, que por sua vez é enviado para um interferômetro de Michelson. O interferômetro utiliza um divisor de feixe que separa o feixe de infravermelho recebido em dois. Um dos feixes é refletido em um espelho plano fixo, enquanto o outro é refletido em um espelho móvel. Quando os dois feixes são recombinados novamente o divisor de feixe, se a distância percorrida pelos feixes for igual ou um múltiplo inteiro do comprimento de onda, o feixe recombinado sofrerá uma interferência construtiva; caso contrário sofrerá uma interferência destrutiva. Essa frequência de interferências é então irradiada sobre a amostra e depois analisada por um detector, o resultado é um interferograma.

Devido à complexidade do sinal resultante o interferograma é processado matematicamente utilizando a transformada de Fourier, que define uma relação

entre o sinal no domínio do tempo e sua representação no domínio de frequências. Basicamente, o sinal de interferência é convertido em um espectro. A principal função do FTIR no presente projeto é determinar as ligações de OH<sup>-</sup> com os elementos químicos do octaedro, podendo assim observar desidratação das amostras e identificar novas ligações (FARMER 1974). A vulnerabilidade deste método é a difícil interpretação dos dados e a ausência de resposta de moléculas que não possuam momento dipolar.

## 2.6 Análise Termo Diferencial

Para essa análise utilizamos o equipamento Shimadzu<sup>®</sup> DTA-50 (FIGURA 12). A DTA determina a diferença de temperatura entre a amostra e um material de referência (FIGURA 8). A amostra é colocada dentro de um cadinho de platina sobre um termopar juntamente com o material de referência. Assim quando o sistema é aquecido temos uma diferença de temperatura entre a amostra e o material de referência.. Essa a diferença térmica é convertida em uma diferença de potencial elétrico. O dado obtido tem a unidade de medida de  $\mu\text{V}$ . A rampa de aquecimento partiu de temperatura ambiente, com gradiente de aquecimento de 10°C/min, até 1000°C. Foi utilizada atmosfera inerte (argônio) com fluxo de gás de 50ml/min.

No caso dos argilominerais, essas variações são interpretadas como mudanças de composição (perda de voláteis) e mudanças estruturais (colapso da estrutura). Os dados obtidos por essa técnica são considerados qualitativos pela literatura (HOLLER *et al.*, 2009), pois ela é incapaz de determinar a energia associada a cada evento.

Figura 8: Shimadzu® DTA-50 (DTA), Laboratório de Altas Pressões e Materiais Avançados.



## 2.7 Análise Termo Gravitacional

Para essa análise utilizamos um termogravímetro Shimadzu® TGA-50 (FIGURA 9). A TGA mede a perda de massa com o aumento progressivo da temperatura. Para isso o termogravímetro utiliza uma balança de alta precisão suspensa, um forno, um sistema de purga de gás e um computador para adquirir os dados. Nas análises foi utilizada uma rampa de 10°C/min até 1000°C, sem atmosfera controlada. O resultado obtido é um termograma que correlaciona temperatura e massa. Esse dado pode ser cruzado com a análise de DTA afim observar a temperatura de desidratação da celadonita.

Figura 9: Termogravímetro Shimadzu® TGA-50.



## 2.8 Imageamento por elétrons secundários em microscópio eletrônico de varredura

Para analisar as variações morfológicas sofridas durante os experimentos, o imageamento de alta resolução por elétrons secundários em microscópio eletrônico de varredura com espectrômetro por dispersão em energia (MEV-EDS) serão empregados. O MEV consiste de um canhão de elétrons, compartimento para amostras e detectores. O MEV possui detectores capazes de analisar SE (*Secondary Eletrons*) E BSE (*Back Scattered Secondary Eletrons*), além de um detector EDS (*Energy dispersive Spectrometer*). Para as análises deste projeto, o imageamento SE é relevante bem como análises qualitativas de elementos. Elétrons secundários são aqueles que originalmente residem na amostra, porém são ejetados quando o feixe proveniente do canhão de elétrons entra em contato com a amostra. São facilmente diferenciados dos elétrons retro espalhados pela sua baixa energia. Devido essa baixa energia, imagens produzidas por SE mostram apenas a superfície da amostra, logo essa técnica é adequada para imagens topográficas em altas magnificações (REED, 2005).

A preparação das amostras para imagens topográficas é mais simples do que para imagens composicionais: a amostra é polvilhada sobre fita dupla-face de carbono colada sobre um *stub* (pequeno cilindro de metal) e depois é feito *coating* da amostra com carbono e ouro. Análises no microscópio eletrônico de varredura foi

realizada nas amostras naturais assim como nas processadas. Foram realizadas no MEV de modelo JEOL – JSM 5800 com espectrômetro por dispersão em energia (EDS), com uma voltagem de aceleração de 15KeV. Essa análise tem a função de averiguar a morfologia e fornecer uma análise química qualitativa das fases envolvidas.

## **2.9 - Microsonda Eletrônica**

A microsonda eletrônica será utilizada para análises químicas pontuais. Ela combina técnicas do microscópio eletrônico de varredura com as do espectrômetro de raios X. Assim podendo ser feitas análises químicas quantitativas e pontuais. O volume analisado pelo feixe é de 1-3 $\mu\text{m}^3$ . O feixe é provocado por um filamento de tungstênio aquecido que libera elétrons livres. O elétrons livres são acelerados para baixo da coluna que gera uma diferença de potencial de 10-20 KeV entre a amostra alvo e o filamento. A vulnerabilidade da técnica esta no polimento da amostra. Quanto maior a qualidade desse procedimento melhor serão os resultados. Essa irradiação de elétrons nos átomos da amostra, gera um comprimento de onda específico para cada átomo devido sua configuração eletrônica. Esses comprimentos de onda são quantificados por espectrômetros WDS e são ajustados em valores específicos para todos os elementos desejados. Para utilizarmos essa técnica resinamos a vácuo às amostras, para não haver desagregação na hora do polimento. A microsonda utilizada no trabalho foi Cameca SXFive pertencente ao Laboratório de Microsonda Eletrônica do CPGq-IGEO-UFRGS (FIGURA 10).

Para as análises do trabalho foram utilizadas correntes de 15nA e tensão de 15KeV. O tamanho do feixe utilizado foi de 5 $\mu\text{m}$  e com tempo de contagem de 10s. Os padrões utilizados nas análises quantitativas foram: albita para o Na, CaSiO<sub>3</sub> para Si e Ca, olivina para Mg e Fe, sanidina para Al e K, rutilo para Ti, óxido de cromo para Cr e rondonita para Mn.

Figura 10: Microsonda eletrônica que foi utilizada para análise química dos processamentos.



### 3 Resultados

#### 3.1 Caracterização da Amostra Utilizada

As amostras utilizadas nos experimentos foram previamente caracterizadas em diversas técnicas por Tolotti (2015). Tolloti (2015) utilizou técnicas de DRX, MEV, ME e Mössbauer que demonstrou o alto grau de pureza das celadonita no interior das vesículas. Já no presente trabalho utilizamos técnicas de DRX, FTIR, DTA, TGA e MEV. A tabela I apresenta as análises químicas de microsonda obtidas por Tolloti

(2015) de algumas amostras representantes da celadonita. Essa análise estão de acordo com as análises obtidas por Odin (1988).

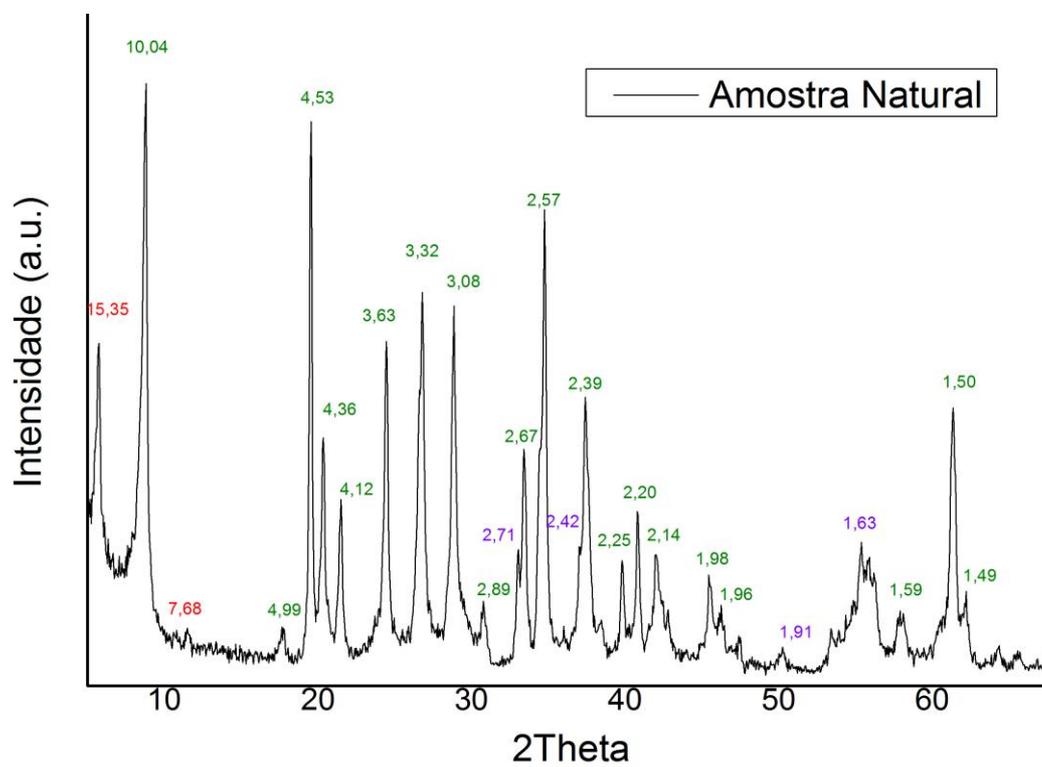
Tabela I: Análise química pontual do interior de vesículas preenchidas por celadonita.

Na <sub>2</sub> O	SiO <sub>2</sub>	MgO	Al <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Total
0,10	55,76	5,39	4,99	10,04	0,00	0,03	19,88	96,23
0,01	54,68	5,21	5,47	10,17	0,00	0,02	19,49	95,10
0,07	56,14	5,90	5,66	9,75	0,03	0,03	18,73	96,37

### 3.1.1 Difração de Raios X

A figura 11 nos mostra o difratograma da amostra utilizada. Os picos de 15,35Å e 7,68Å identificam a saponita na amostra, (FIGURA 11). A pouca repetição dos planos cristalográficos da saponita demonstra a pouca quantidade do mineral na amostra utilizada. Já os picos 10,4Å, 4,99Å, 4,53Å, 4,36Å, 4,12Å 2,57Å e 1,50Å são pertencentes a celadonita(FIGURA 11). Os picos 2,71Å, 2,42 Å, 1,91Å e 1,63Å são característicos da pirita (FIGURA 11).

Figura 11: Caracterização da amostra utilizada, os valores estão em Å. Os valores em vermelho são os picos da saponita, os em verdes da celadonita e os em roxo da pirita



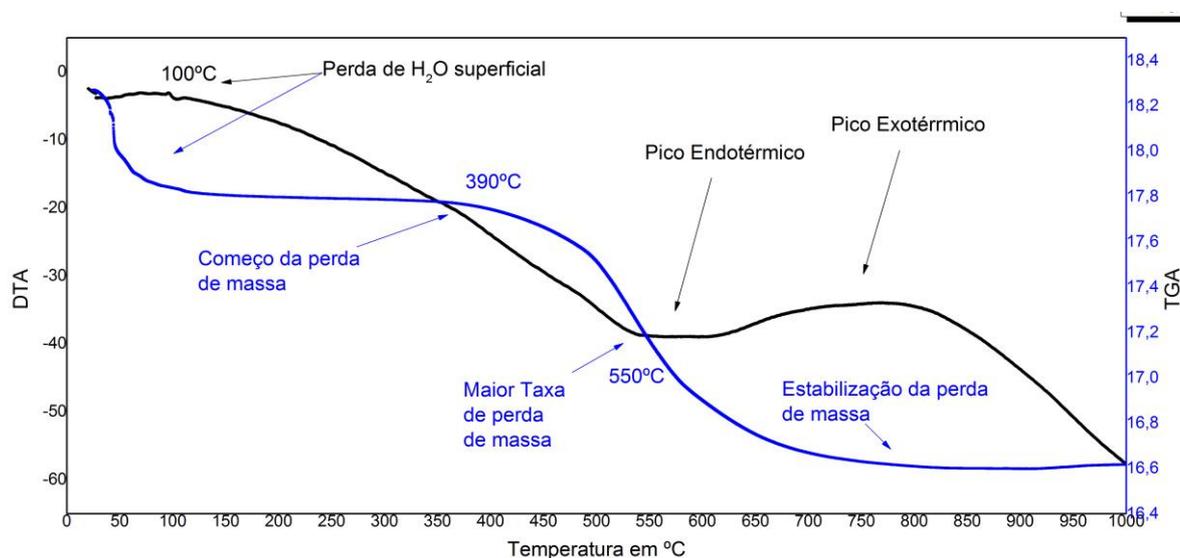
### 3.1.2 TGA e DTA

A figura 12 apresenta as análises de TGA e DTA. A análise de DTA possui um pico endotérmico de pequena magnitude no DTA a  $\sim 100^{\circ}\text{C}$ . Esse pico está relacionado com perda de água superficial da amostra (GRIM, 1953). Até a temperatura de aproximadamente  $390^{\circ}\text{C}$  não temos diferenças consideráveis. A  $530^{\circ}\text{C}$  no DTA ocorre diminuição da curvatura e o começo de um pico endotérmico. Na temperatura de  $620^{\circ}\text{C}$  no DTA, inicia a formação de um pico exotérmico. O pico exotérmico tem seu maior valor na temperatura de aproximadamente  $800^{\circ}\text{C}$ .

A análise de TGA demonstra que a partir da temperatura de  $390^{\circ}\text{C}$  a uma perda sistemática de massa (FIGURA 12). A maior declividade da curva no TGA está em  $535^{\circ}\text{C}$ , que significa a maior taxa de perda de massa na estrutura mineral do mineral. A estabilização dessa curva ocorre em aproximadamente  $800^{\circ}\text{C}$ .

Esse dado é esperado para argilominerais dioctaédricos, os quais possuem um espaço de vacância em um dos octaedros. Essa vacância na estrutura permite que a hidroxila localizada nesse sítio se condense para  $\text{H}_2\text{O}$  em temperaturas inferiores comparados a estruturas trioctédricas (KLOPPROGGE & FROST, 2005). A diminuição da perda de massa juntamente com a formação de um pico exotérmico nos demonstra a estabilização da uma nova fase mineral se dá aproximadamente a  $750^{\circ}\text{C}$ .

Figura 12: Gráfico demonstra em azul a análise termogravimétrica e em preto a análise termodiferencial

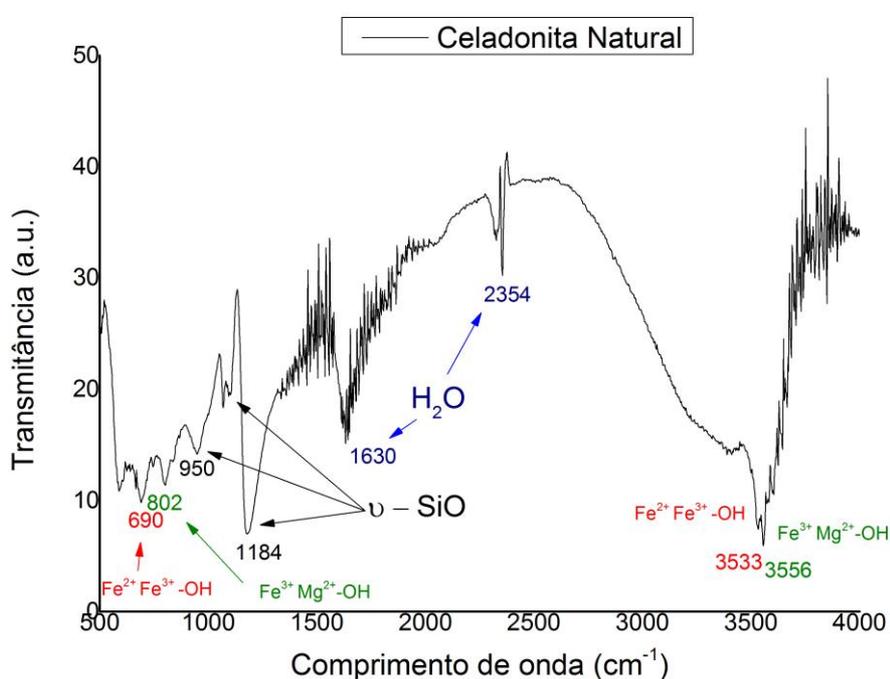


### 3.1.3 Espectroscopia por Transmissão de InfraVermelho

O espectro de FTIR da amostra natural é apresentado na figura 13. Os comprimentos de onda  $690$  e  $800\text{cm}^{-1}$  correspondem a  $\text{Fe}^{3+}\text{Fe}^{2+}\text{-OH}$  e  $\text{Fe}^{3+}\text{Mg}^{2+}\text{-OH}$ , respectivamente (BERAN, 2002, FARMER 1974). Os comprimentos de onda de  $950$  e  $1184\text{cm}^{-1}$  são característicos da ligação Si-O. Os comprimentos de ondas de  $3533$  e  $3556\text{cm}^{-1}$  correspondem a  $\text{Fe}^{3+}\text{Fe}^{2+}\text{-OH}$  e  $\text{Fe}^{3+}\text{Mg}^{2+}\text{-OH}$ , respectivamente (BERAN, 2002, FARMER 1974). Todos os comprimentos de ondas descritos previamente são característicos da celadonita (ODIN *et al.* 1988, FARMER 1974, BERAN, 2002). Os picos  $690$  e  $805\text{cm}^{-1}$ , que são relacionados com a ocupância dos octaedros (ODIN *et al.* 1988, FARMER, 1974, BERAN, 2002). Esses dados são confirmados com a presença do par de picos  $3533$  e  $3556\text{cm}^{-1}$  que estão ligados a  $\text{Fe}^{3+}\text{Fe}^{2+}\text{-OH}$  e  $\text{Fe}^{3+}\text{Mg}^{2+}\text{-OH}$  respectivamente (ODIN ET AL. 1988). Esses dados demonstram o caráter de preenchimento do octaedro, sendo o  $\text{Fe}^{3+}$  o principal elemento trivalente nesses sítios. Esses dados também demonstram a presença de  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{2+}$ , como principais elementos divalentes preenchendo o octaedro. Na

região de atividade de Si, onde se analisa as ligações no octaedro, vemos prevalência de ligações estritamente feitas entre Si-O. Isso demonstra o alto grau de ocupância nos tetraedros pelo Si. Todos esses picos mencionados são característicos da celadonita e colaboram da identificação mineral bem como no monitorarmos as ligações feitas com o Si e com o OH nos experimentos.

Figura 13: Espectro de infravermelho da amostra natural.

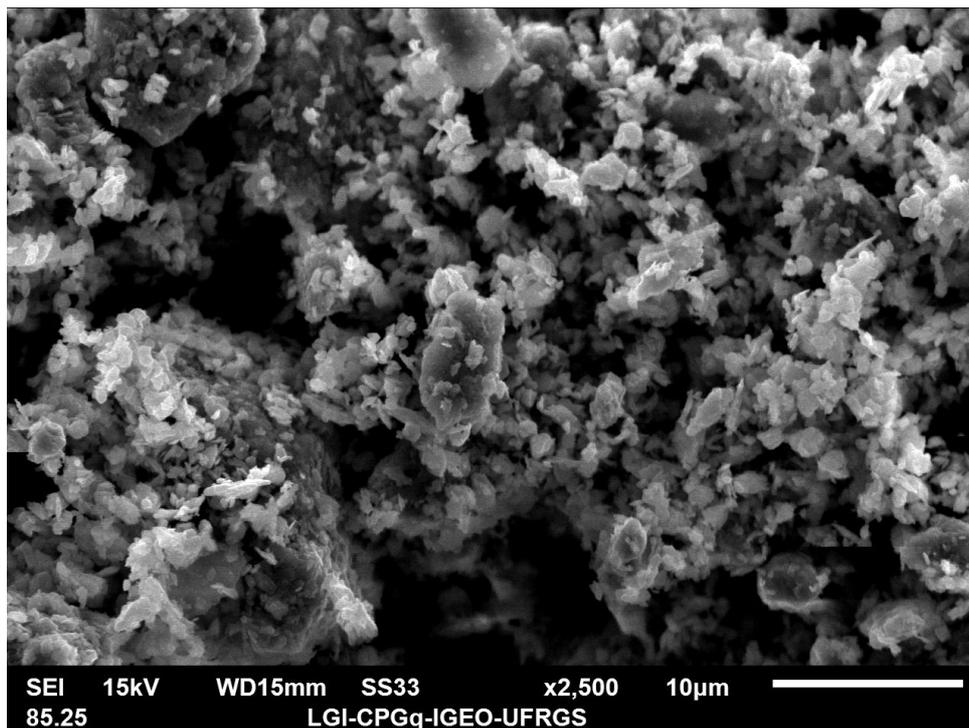


### 3.1.4 Microscópio Eletrônico de Varredura

Na figura 14 apresenta uma imagem de MEV da amostra natural. O MEV demonstrou a homogeneidade da amostra, com pouca variação nos tipos de grão. Minerais de celadonita tem forma tabular e predominam nas imagens. A celadonita

possui tamanho de até  $10\mu\text{m}$  que por vezes formando agregados. Esses agregados recobrem minerais cúbicos de piritas maiores que  $20\mu\text{m}$ . A saponita não foi observada no MEV.

Figura 14: Imagem de MEV mostra a morfologia da amostra utilizada.



#### 4. Experimentos com Alta Temperatura e Pressão Ambiente

Os experimentos foram realizados a pressão atmosférica com oxigênio livre. A temperatura utilizada foi entre  $200$  e  $800^{\circ}\text{C}$ , com intervalos de  $100^{\circ}\text{C}$ . Todos os

experimentos foram realizados com duração de 8h. Os processamentos foram feitos com oxigênio livre, logo em condição oxidante.

#### 4.1 Difração de Raios X

A figura 15 apresenta as análises de DRX realizadas nos produtos dos experimentos a 1atm. A DRX do experimento de 200°C não apresenta o pico 15,35Å, característico da saponita. O plano [001] possui valores de distância em angstroms ( $d$ ) menores, porém sendo ainda compatíveis com a celadonita. Os picos com intensidades decrescente das celadonita entre 19 e 22° se mantêm estáveis. Nos experimentos de 300 e 400°C, não há mudanças significativas nos difratogramas quando comparados com a amostra natural (FIGURA 15). O experimento de 500°C não possui 2 dos 3 picos entre 19° e 22°, bem como a mudança do parâmetro [001] e [002] para valores de  $d$  mais elevados comparados a amostra natural (FIGURA 15). Também a 500°C o pico 2,69Å se torna mais intenso, esse pico é característico da hematita. A 600°C os picos da celadonita não são mais evidentes enquanto há o aumento dos picos da hematita. Em 700°C adquirem valor de  $d$  maior, 10,27Å (FIGURA 16). A figura 17 apresenta os difratogramas na região do parâmetro  $b$ . Há uma perda de simetria do pico 1,51Å a partir de 400°C. Essa mudança é progressiva com o aumento da temperatura. Na temperatura de 800°C já não há picos nessa região.

Figura 15: Difratoograma a 1atm com oxigênio livre. S = saponita, C = celadonita , P = pirita, B = Celadonita desidratada. H = Hematita. Os valores em verde são as distancias dos picos em Å.

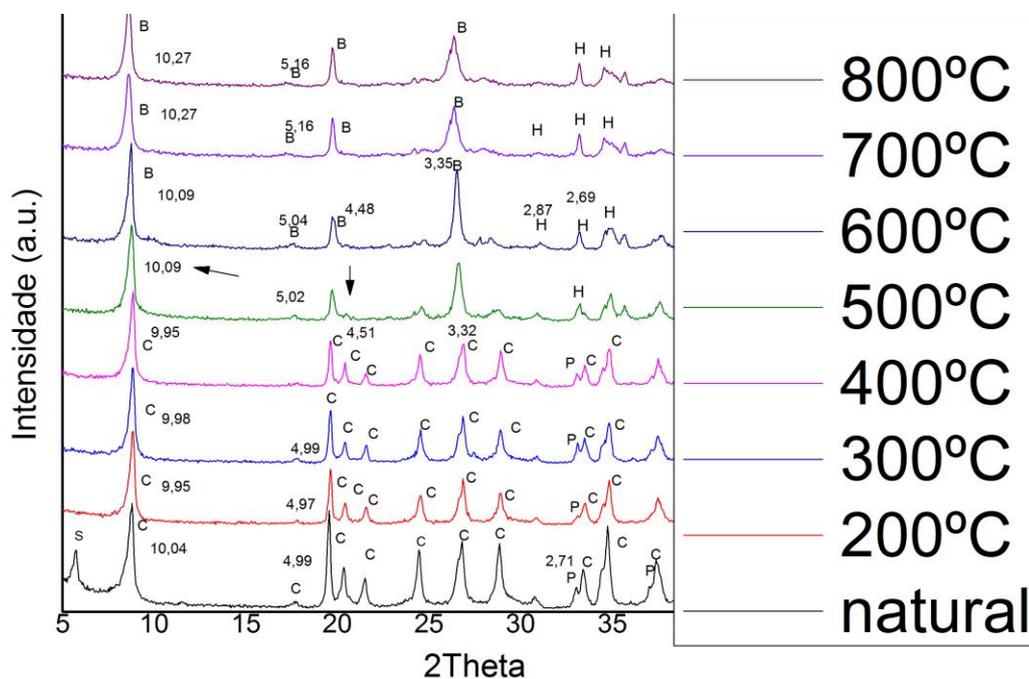


Figura 16: Difratoogramas do plano 001 dos processamentos a 1atm. Os valores são as distancias dos picos em Å.

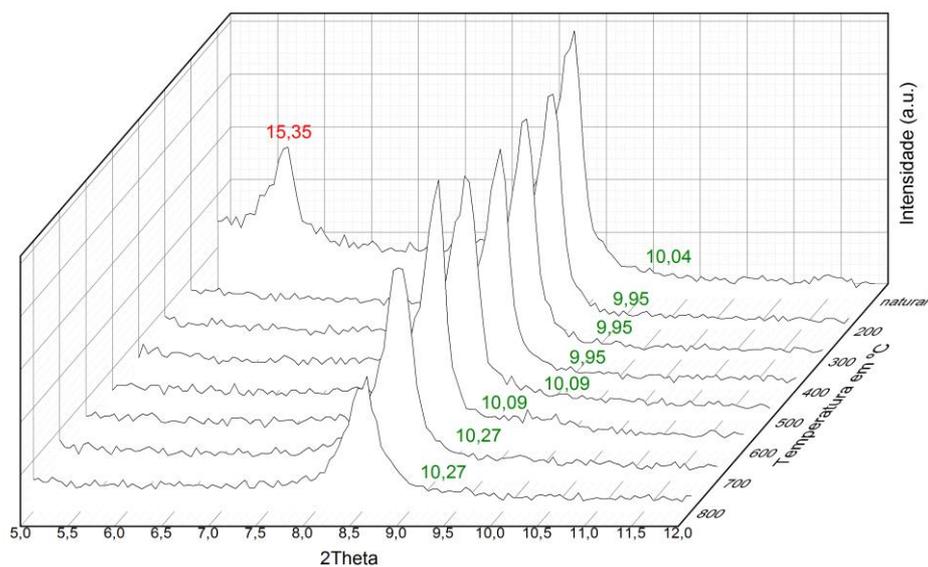
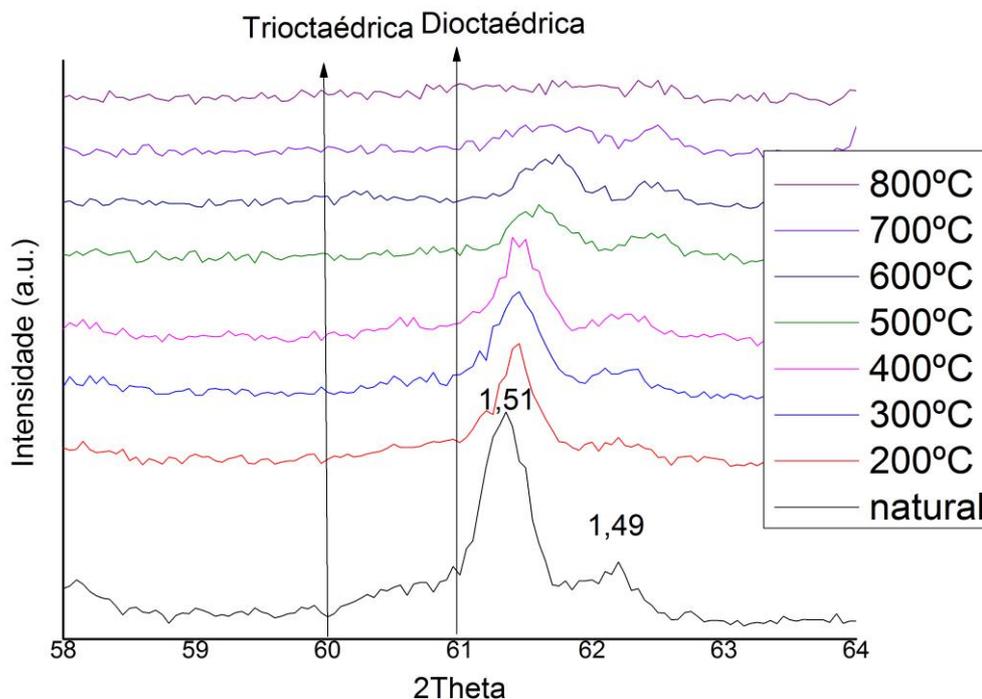


Figura 17: Difratomogramas da amostra na pressão atmosférica com oxigênio livre na região do parâmetro  $b$ . Não há mudança significativa além da perda de intensidade gradual a partir de 500°C. Os valores são as distancias dos picos em Å.



#### 4.2 Espectro por Transmissão de Infravermelho.

A figura 18 apresenta o espectro da amostra natural juntamente com os experimentos a 1atm. No intervalo de temperatura entre 200 e 500°C não apresenta mudanças nos comprimentos de ondas. Os picos de  $690$  e  $802\text{cm}^{-1}$  que indicam a ligação entre  $\text{Fe}^{3+}\text{Fe}^{2+}\text{-OH}$  e  $\text{Fe}^{3+}\text{Mg}^{2+}\text{-OH}$  respectivamente, já não são mais observáveis a essa temperatura (FIGURA 18). A partir da temperatura de 500°C o comprimento de onda de  $690$ ,  $950$  e  $1066\text{cm}^{-1}$  não estão presentes nos espectros. Na região ligada a hidroxila (entre  $3300$  e  $3800\text{cm}^{-1}$ ), não há mudança até a temperatura de 400°C (FIGURA 19). Já na temperatura de 500°C a região ligada a hidroxila comprimentos de onda de  $3533$  e  $3353\text{cm}^{-1}$  diminuem de intensidade(FIGURA 19). A partir de 600°C não há a presença desses comprimentos

de onda. Estes comprimentos de ondas estão relacionadas a  $\text{Fe}^{3+}\text{Fe}^{2+}\text{-OH}$  e  $\text{Fe}^{3+}\text{Mg}^{2+}\text{-OH}$ .

Figura 18: Espectro de dos experimentos a 1atm na região entre 500 e 2000  $\text{cm}^{-1}$ .

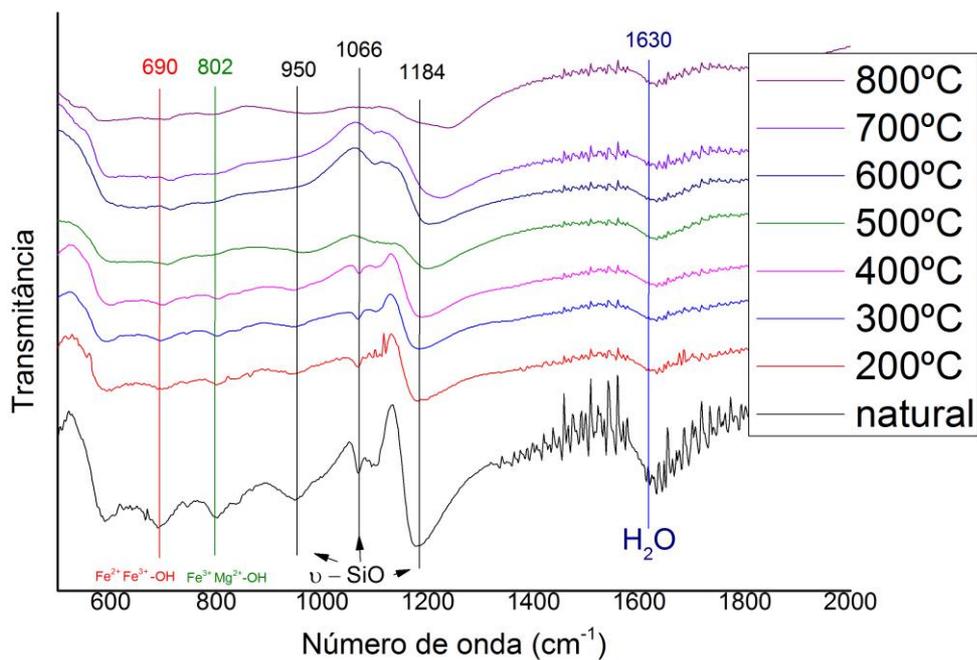
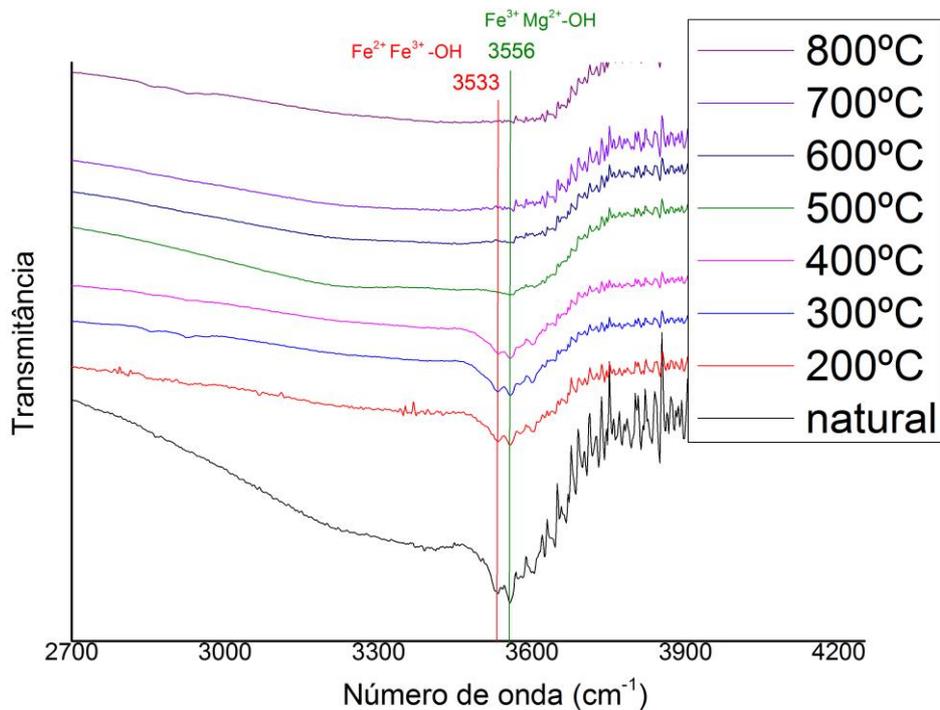


Figura 19: Espectro de dos experimentos a 1atm na região entre 2700 e 3900  $\text{cm}^{-1}$ .



### 4.3 Microscópio Eletrônico de Varredura

A figura 20 é uma imagem de MEV do experimento a 1 atm e 400°C. Os minerais são homogêneos e possuem hábito tabular com ângulos agudos. A figura 25 é uma imagem do processamento a 800°C. A figura 21 apresenta pequenos minerais placóides dispersos sobre uma massa amorfa.

Figura 20: Imagem de MEV do experimento de 400°C a 1atm. Presença de minerais tabulares.

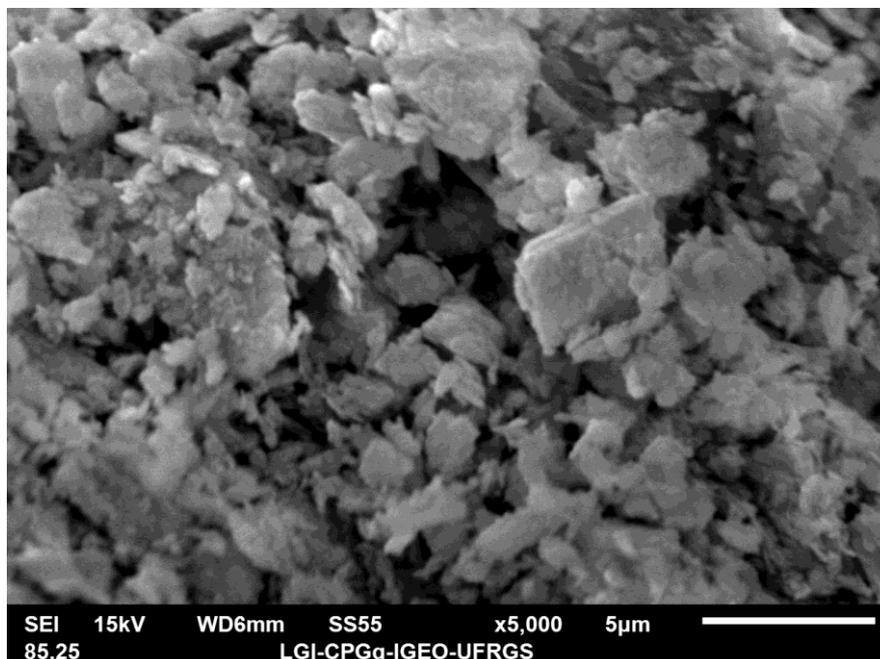
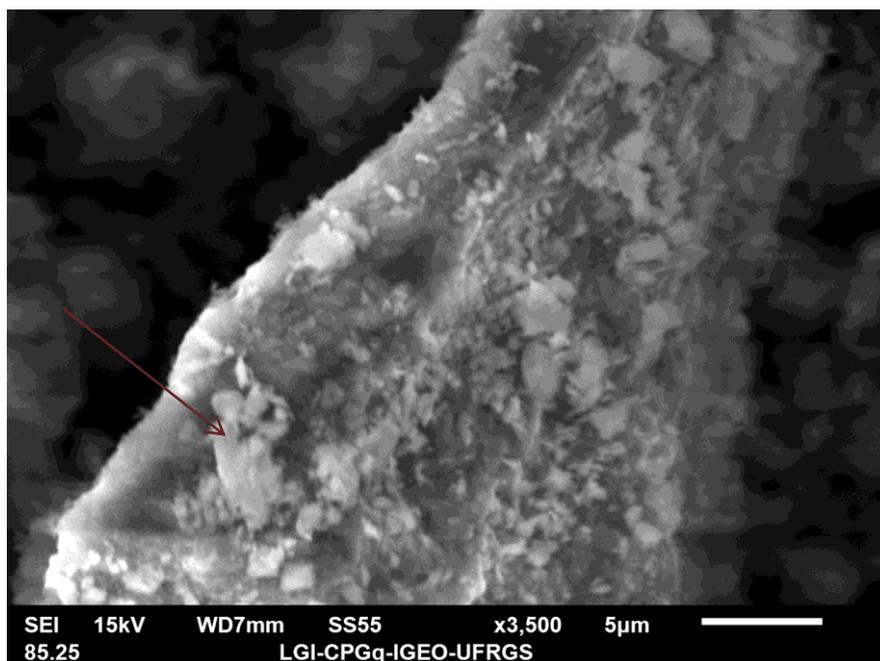


Figura 21: Imagem de MEV do experimento de 800°C a 1atm. Presença de material amorfo com pequenos minerais placóides na superfície indicados pela seta vermelha.



## 5 Experimentos em Altas Pressões

### 5.1 Experimentos a 2,5GPa

Os experimentos foram conduzidos na prensa hidráulica com câmaras de perfil toroidal (2.2 Prensa Hidráulica). As temperaturas utilizadas foram de 200 a 900°C, com intervalos de 100°C entre os experimentos. A capsula utilizada é composta de grafite, o que dá caráter redutor ao processamento.

#### 5.1.1 Difração de Raios X

Na figura 22 apresenta os difratogramas dos processamentos de 2,5GPa comparados à amostra natural. O difratograma de 200°C não apresenta os picos 15,35Å e 7,68Å que são o [001] e [002] da saponita. Também a 200°C o pico do plano [001] adquire valor de 9,98Å, ainda característico da celadonita. Até a temperatura de 500°C não há mudanças significativas observáveis. Já a 600°C há um aumento da intensidade e de distância do pico basal (FIGURA 23), porém agora com mais intensidade e simetria que a amostra natural. Os picos do parâmetro b a 600°C no difratograma da figura 24, tem o deslocamento para valores de  $2\theta$  mais próximos de 60°. Essa mudança é gradual com o aumento da temperatura. Na temperatura de 800°C, os picos nessa região ficam pouco resolvidos.

Figura 22: Difractogramas dos processamentos com pressão de 2,5GPa. S = saponita, C = celadonita, P = pirita, Q = Quartzo, F = mica mista Di/Trioctaédrica, Po = pirrotita. Os valores em verde são as distancias dos picos em Å.

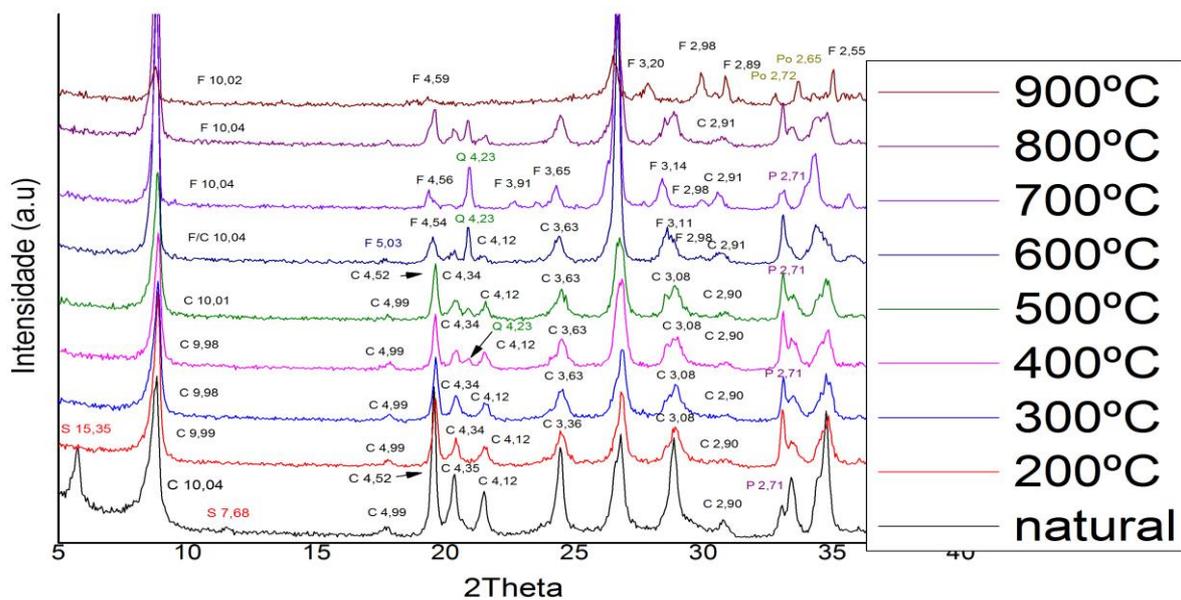


Figura 23: Difratomogramas do plano 001 dos processamentos a 2,5GPa. Os valores em verde são as distancias dos picos em Å.

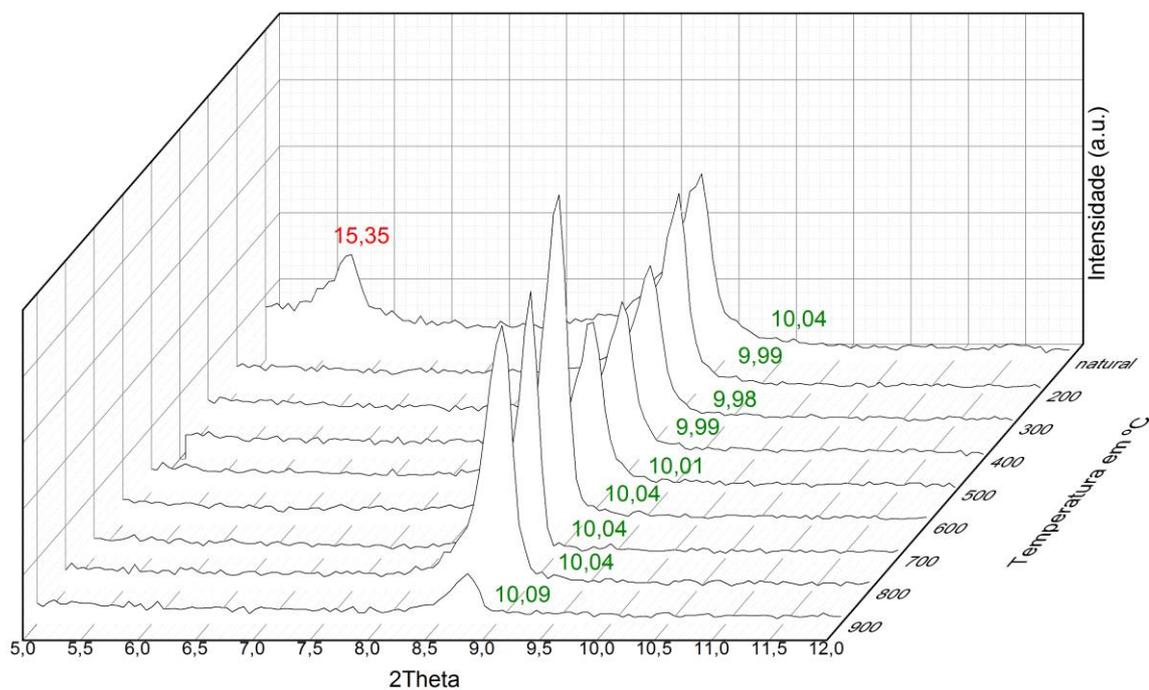
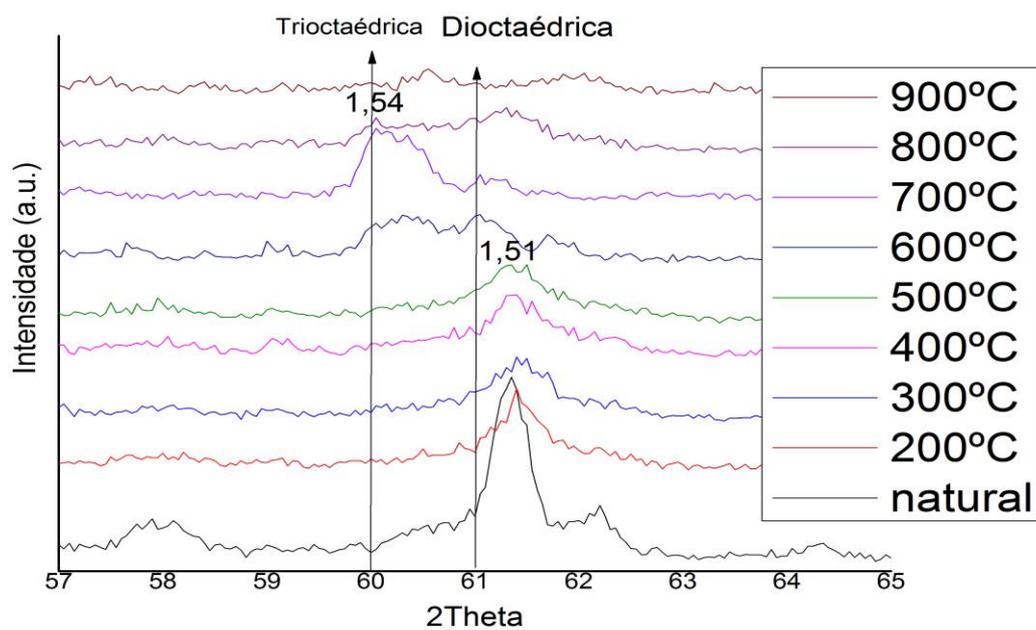


Figura 24: Difratomogramas da amostra na pressão de 2,5GPa na região do parâmetro  $b$ . A 800°C os do parâmetro  $b$  tem valores mais próximos de  $60^\circ$ . Os valores contidos no gráfico estão em Å.



### 5.1.2 Espectroscopia Infravermelho

A figura 25 compara os espectros da amostra natural e dos processamentos. As banda de  $690$  e  $802\text{cm}^{-1}$ ,  $\text{Fe}^{3+}\text{Fe}^{2+}\text{-OH}$  e  $\text{Fe}^{3+}\text{Mg}^{2+}\text{-OH}$  respectivamente, se mantem presentes e pouco modificadas até a temperatura de  $700^\circ\text{C}$ . Na região ligada a hidroxila (FIGURA 26), as ligações entre  $\text{Fe}^{3+}\text{Fe}^{2+}\text{-OH}$  e  $\text{Fe}^{3+}\text{Mg}^{2+}\text{-OH}$  se mantêm estáveis até  $600^\circ\text{C}$ , após essa temperatura perdem intensidade. Em  $700^\circ\text{C}$  há somente um comprimento de onda nesse intervalo com o valor de  $3533\text{cm}^{-1}$ . A região onde havia um par de picos ligados a  $\text{Fe}^{3+}\text{Fe}^{2+}\text{-OH}$  e  $\text{Fe}^{3+}\text{Mg}^{2+}\text{-OH}$  apresenta a essa temperatura um pico único e simétrico,  $3533\text{cm}^{-1}$ (FIGURA 26). Na temperatura de  $900^\circ\text{C}$  não há presença de bandas definidas no espectro.

Figura 25: Espectro de infravermelho da processada com pressão de  $2.5\text{GPa}$ .

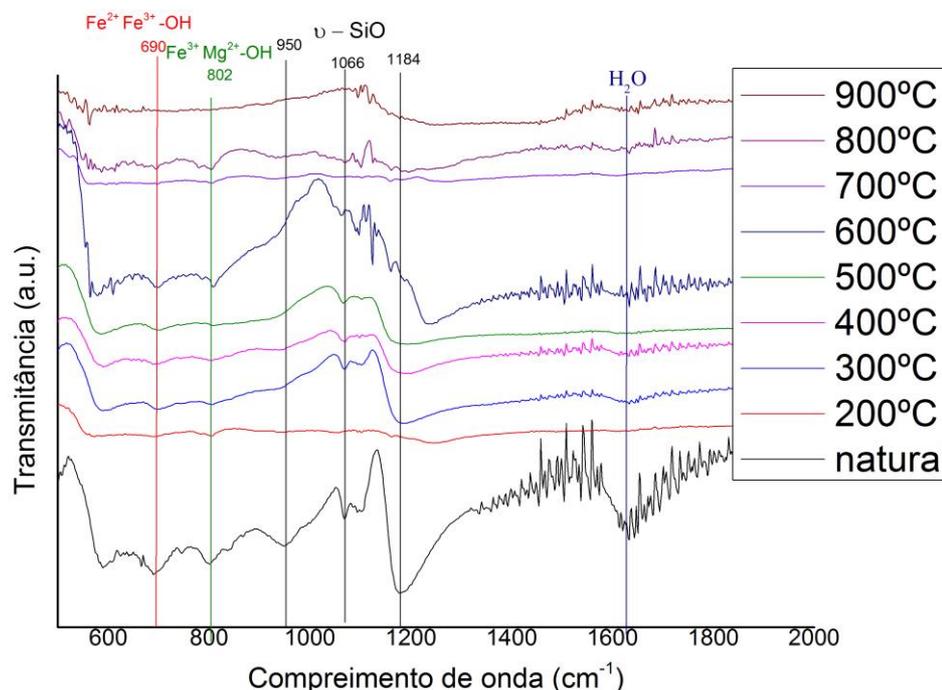
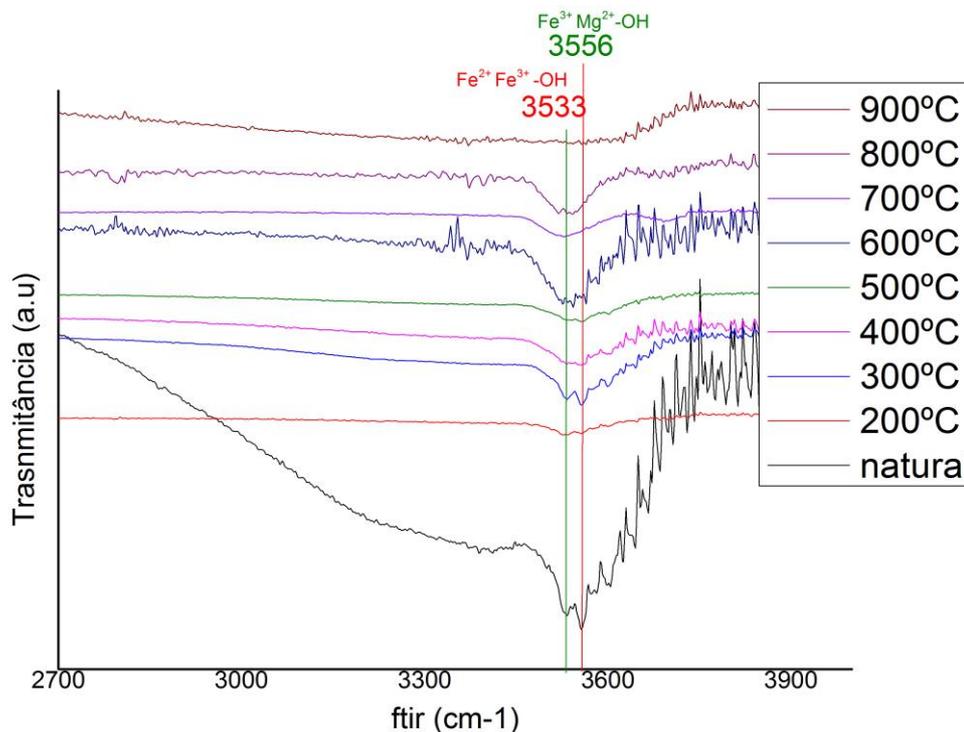


Figura 26: Espectro de infravermelho da processada com pressão de 2,5GPa na região entre 2700 e 3900  $\text{cm}^{-1}$ .



### 5.1.3 Microscópio Eletrônico de Varredura

A figura 27 é uma imagem de MEV do experimento de 2,5GPa e 500°C. Os minerais na foto possuem tamanho regular, abito tabulares que se assemelham aos minerais da amostra natural. O EDS mostra de forma qualitativa a presença de potássio e ferro no mineral (Tabela 4). A Figura 28 é uma imagem do experimento realizado a 2,5GPa e 700°C. O ponto 7 está sobre um mineral placóide de tamanho maior que 4  $\mu\text{m}$  e o EDS que demonstra qualitativamente que o mineral possui de K e Fe. A quantidade de Au é um erro analítico devido à metalização da amostra. Como dito antes essa análise tem caráter qualitativo.

Figura 27 : Processamento a 2,5GPa e 500°C. Minerais placóides e tabulares característico da celadonita.

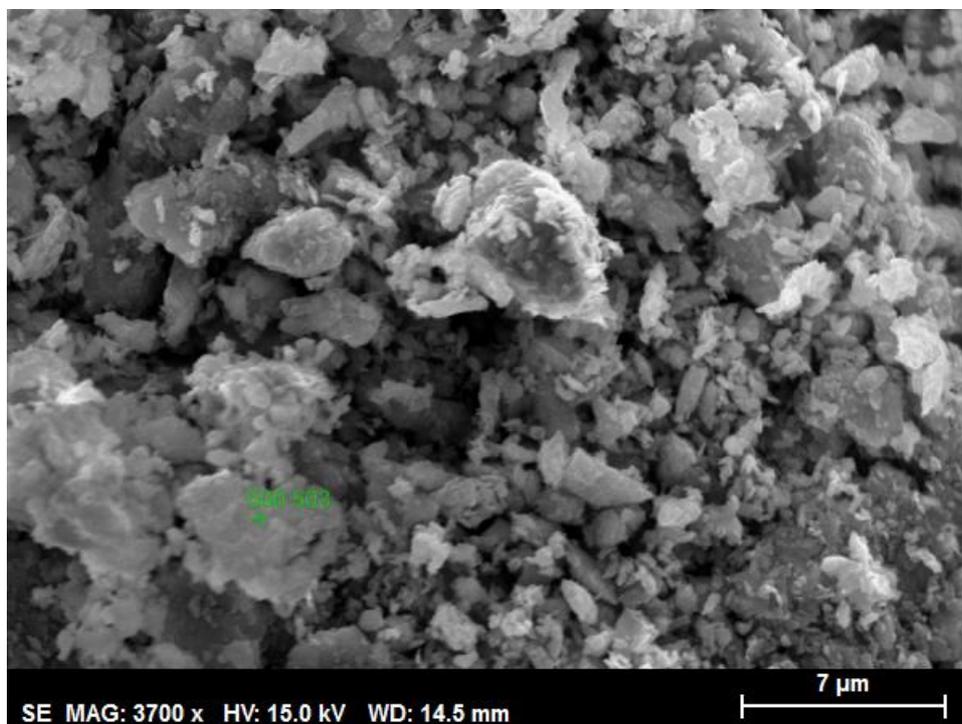


Tabela II: Composição em peso de óxidos do ponto 500.

Elemento	SiO <sub>2</sub>	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	FeO	Au	Total
Wt%	49,7	3,99	2,8	8,53	17,9	7,84	90,92

Figura 28: Imagem do experimento realizado a 2,5GPa e 700°C.

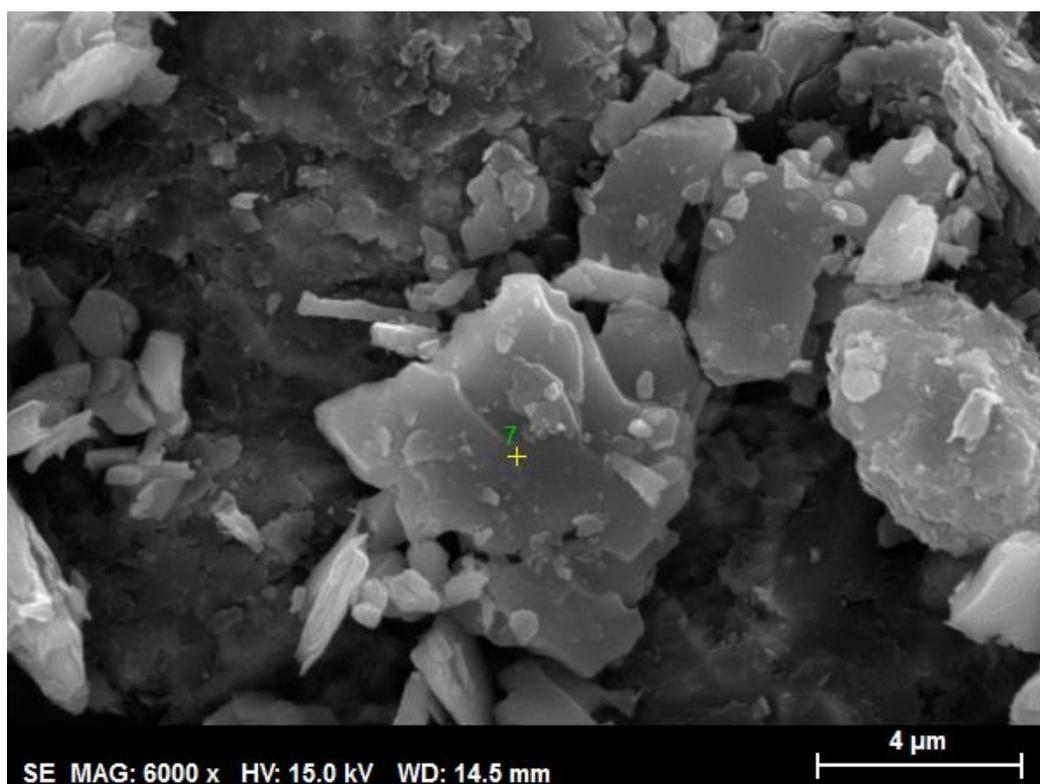


Tabela III: Eds realizado no ponto 7 marcado na figura anterior.

Elemento	SiO <sub>2</sub>	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	FeO	Au	Total
Wt%	41,41	6,58	3,34	9,19	25,57	11,29	97,39

## 5.2 Experimentos a 4 GPa.

### 5.2.1 Difração de Raios X.

A figura 29 mostra os difratogramas da amostra natural e processadas a 4GPa. Os experimentos foram realizados a partir de 600°C, onde há as primeiras mudanças da celadonita em 2,5GPa. A 600° todos os picos característicos entre 19° e 22° de 2θ da celadonita natural e os picos 6,18Å e 3,42Å que são característicos da coesita (FIGURA 29). Na temperatura de 700°C inicia o abaulamento e a diminuição de intensidade dos picos característicos da celadonita entre os ângulos 19° e 22° de 2θ (FIGURA 29). O difratograma de 800°C apresenta mudanças nas distâncias dos picos quando comparado com a amostra natural (FIGURA 29) e o aumento da intensidade do plano basal (FIGURA 30). Os picos entre 19 e 22° da celadonita não estão presentes (FIGURA 29). Também a 800°C o difratograma apresenta picos 6,51Å, 3,20Å e 2,82Å, são característicos de piroxênios, no caso enstatita e do picos com ângulos de valores de 2,72Å e 2,65Å que são característicos da pirrotita.

A figura 31 apresenta os difratogramas do parâmetro *b*. O aumento da temperatura produz uma mudança sistemática para valores menores que 61°. No difratograma do parâmetro *b* a 800°C os picos próximos de 61° são mais intensos e os picos próximos a 60° são pouco definidos. Na temperatura de 900°C somente picos próximos a 60° estão presentes.

Figura 29: Difratomogramas comparando a amostra natural com as processadas a 4GPa. S = saponita, C = celadonita, P = pirita, Co = coesita, F = mica mista Di/Trioctédrica, En = Enstatita e Po = pirrotita. Os valores no difratograma correspondem as distancias dos picos em Å.

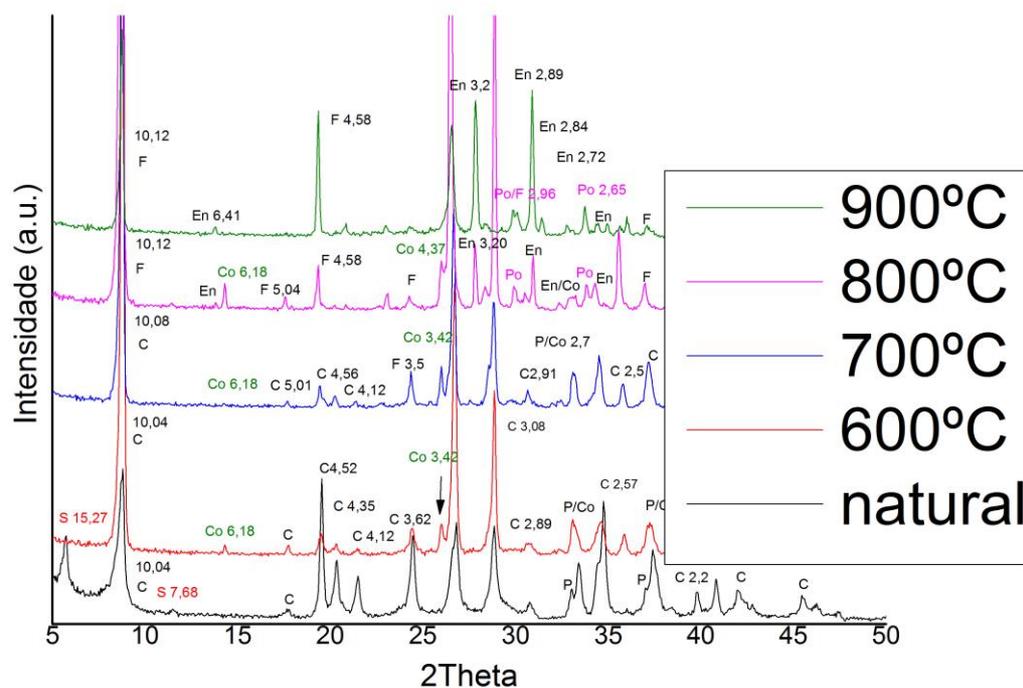


Figura 30: Difratoogramas do plano [001] dos processamentos a 2,5GPa. Os valores em verde são as distancias dos picos em Å.

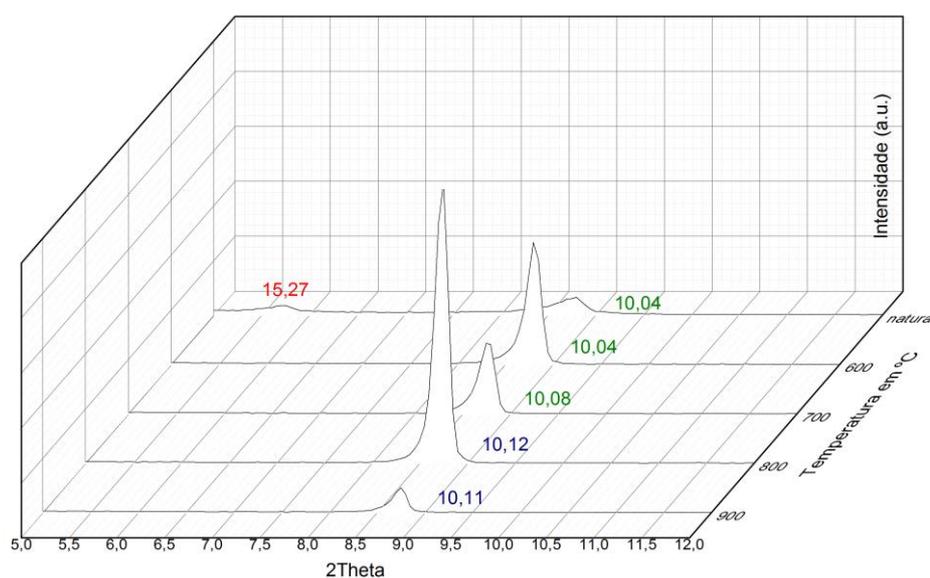
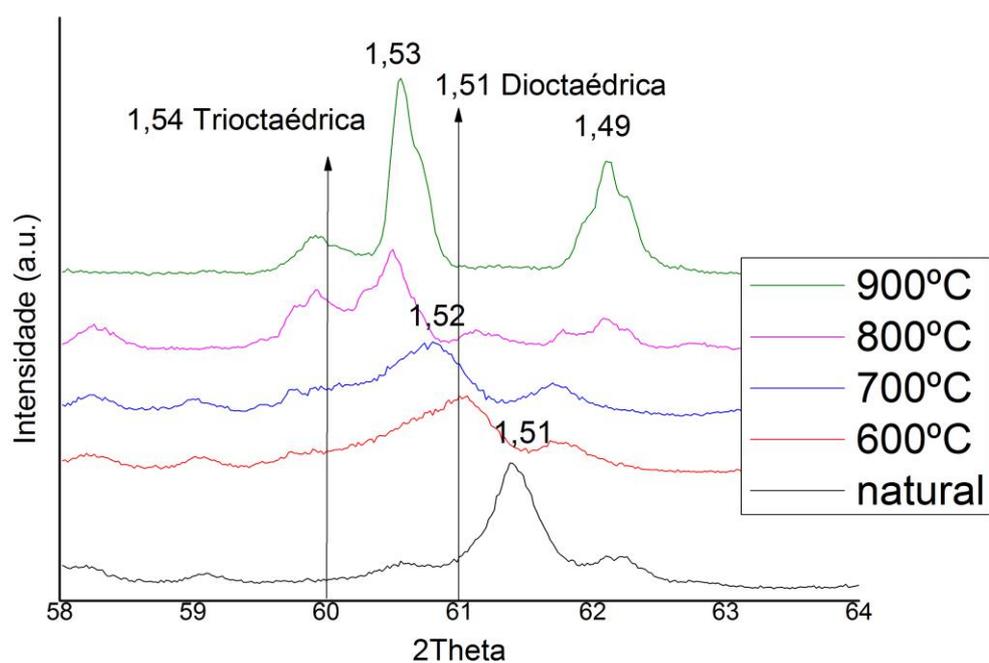


Figura 31: Difratoogramas da amostra na pressão de 4GPa na região do parâmetro  $b$ . A 800°C os do parâmetro  $b$  tem valores mais próximos de  $60^\circ$ . Os valores contidos no gráfico estão em Å.



## 5.2.2 Espetroscopia por Transmissão de Infravermelho

A figura 32 apresenta os espectros das amostras processadas e da amostra natural. Os comprimentos de onda de 690 e 802 $\text{cm}^{-1}$  se mantêm presentes e pouco modificadas até a temperatura de 800 $^{\circ}\text{C}$  (FIGURA 32), essas bandas representam  $\text{Fe}^{3+}\text{Fe}^{2+}\text{-OH}$  e  $\text{Fe}^{3+}\text{Mg}^{2+}\text{-OH}$ , respectivamente. Em 700 $^{\circ}\text{C}$  ocorre o estreitamento do pico 3533 $\text{cm}^{-1}$  (FIGURA 32) e permanece assim até 900 $^{\circ}\text{C}$  (FIGURA 32, FIGURA 33). No experimento a 900 $^{\circ}\text{C}$  (FIGURA 36) comprimentos de onda de 993 e 914 $\text{cm}^{-1}$  estão relacionados com a ligação Si-O-Al (BERAN *et. al* 2002). A figura 34 apresenta o espectro de 900 $^{\circ}\text{C}$  possui uma banda estreita em 3527 $\text{cm}^{-1}$ . Segundo Beran (2002) a banda de 3527 está relacionada com o alto teor de Fe ligado a hidroxila.

Figura 32: Espectro de infravermelho da processada com pressão de 4GPa.

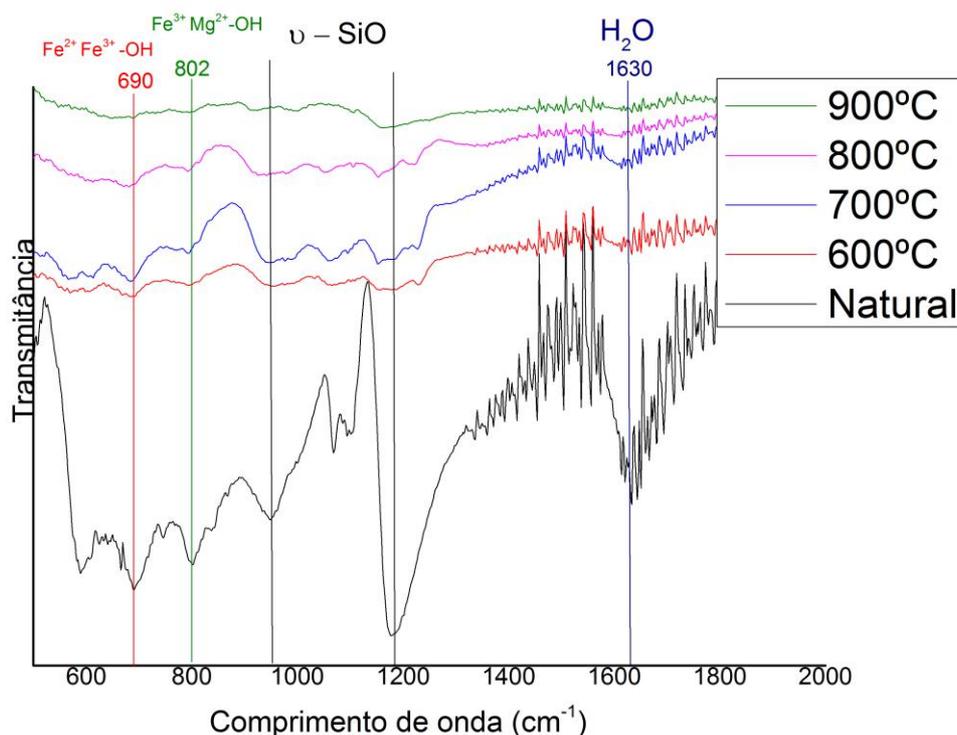


Figura 33: Espectro de infravermelho da processada com pressão de 4GPa na região da ligação com OH- .

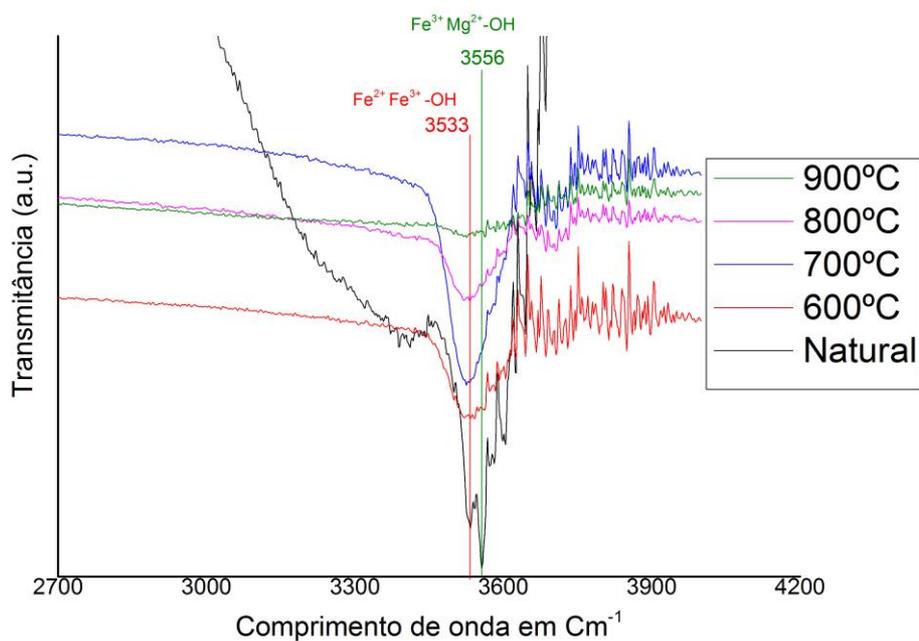
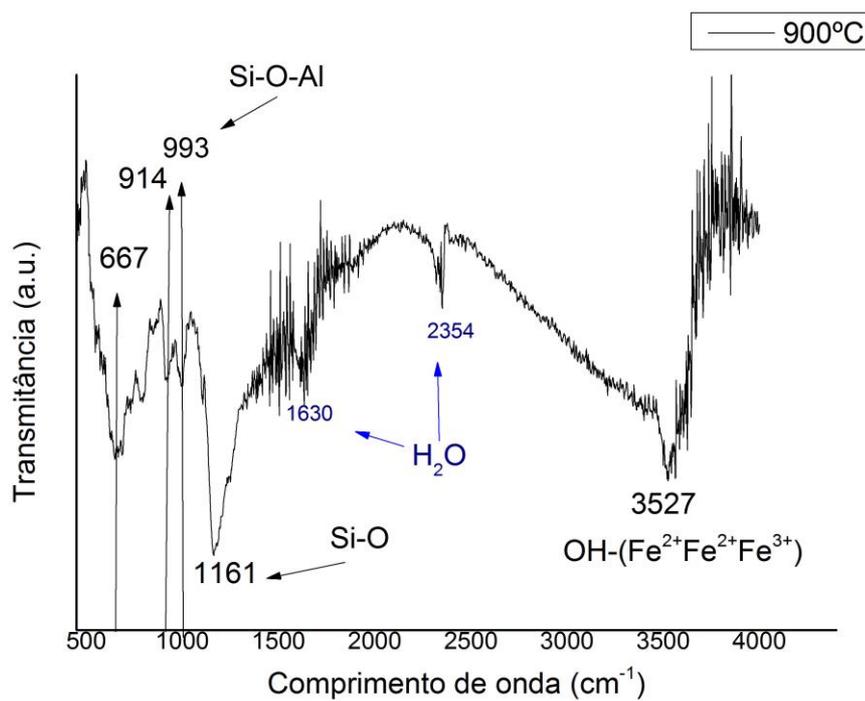


Figura 34: Espectro de infravermelho da processada a 900°C com pressão de 4GPa.



### 5.2.3 Microscópio Eletrônico de Varredura

A figura 35 é uma imagem de MEV do experimento de 4GPa a 700°C. A imagem possui minerais homogêneos de forma tabular com até 10µm. A figura 36 é uma imagem de MEV do experimento a 900°C. Podemos observar minerais prismáticos com até 50µm e minerais placóides dezenas de vezes menores. A tabela IV apresenta análise de EDS realizada no ponto 17 da figura 36.

Figura 35: Imagem de MEV com minerais homogêneos de forma tabular a 4GPa 700°C.

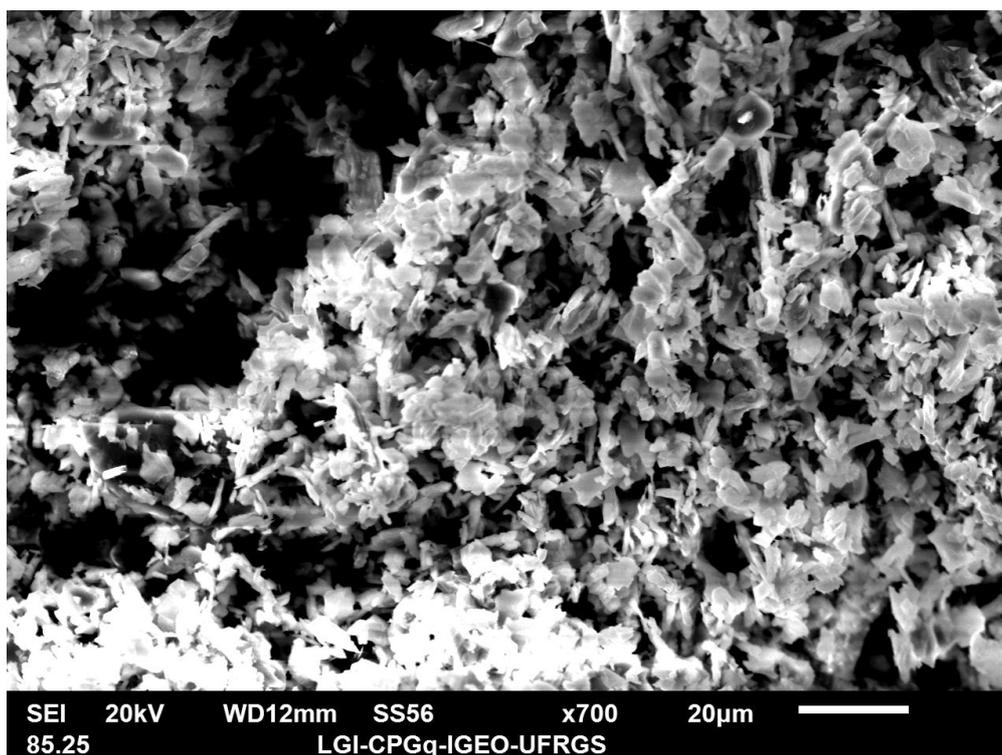


Figura 36: Imagem do experimento realizado a 4GPa e 900°C. Minerais prismáticos (13,14, 15, 17).

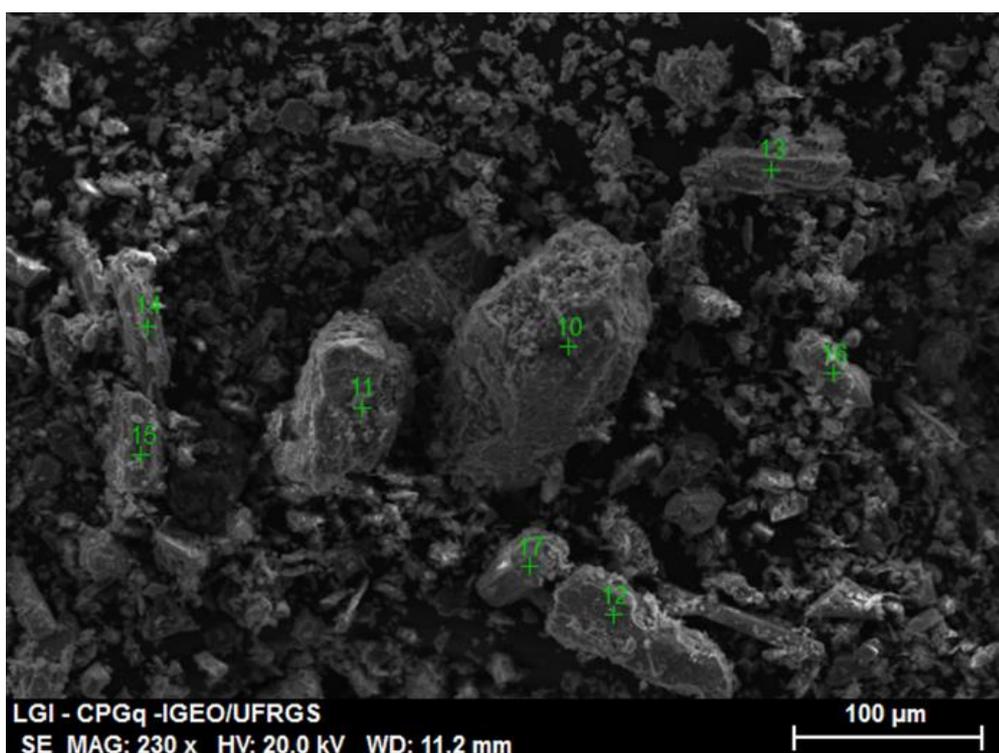


Tabela IV: Eds realizado no ponto 17, mineral de forma prismática, marcado na imagem

Elemento	SiO <sub>2</sub>	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	FeO	Total
Wt%	49,79	17,41	0,98	0,91	28,10	90,90

### 5.3 Experimentos a 7,7GPa

#### 5.3.1 Difração de Raios X

A figura 37 nos os difratogramas da amostra natural e das processadas a 7GPa. A 600° está presente os picos entre 19° e 22° que são característicos da celadonita e os picos 6,18Å e 3,42Å que são característicos da coesita. Na

temperatura de 700°C a intensidade dos picos entre 19° e 22° diminui drasticamente (FIGURA 37) e o pico do plano basal aumenta de intensidade (FIGURA 38). Na temperatura 800°C os picos entre os ângulos 19° e 22° não estão presentes e picos com distância de 6,85Å, 3,2Å e 2,89Å estão presentes com alta intensidade (FIGURA 37). Também a 800°C há um aumento da intensidade relativa do plano basal (FIGURA 38). A 900°C não há modificações significativas comparadas ao experimento de 800°C(FIGURA 37). A figura 43 apresenta os difratogramas do parâmetro *b*. O experimento com temperatura de 600°C não apresenta mudanças significativas (FIGURA 39). O difratograma de 700°C apresenta pequenos picos no ângulo de 60° e um pico de grande intensidade em 61° (FIGURA 39). O difratograma de 800°C apresenta apenas picos menores que 61° e 3 picos em ângulos superiores a 62°(FIGURA 39). No difratograma de 900°C a um amento na intensidade dos picos próximos a 61° e superiores a 62°.

Figura 37: Difratogramas comparando a amostra natural com as processadas a 7,7GPa. S = saponita, C = celadonita, P = pirita, Co = coesita, F = mica mista Di/Trioctédrica, En = Enstatita e Po = pirrotita. Os valores em verde são as distancias dos picos em Å.

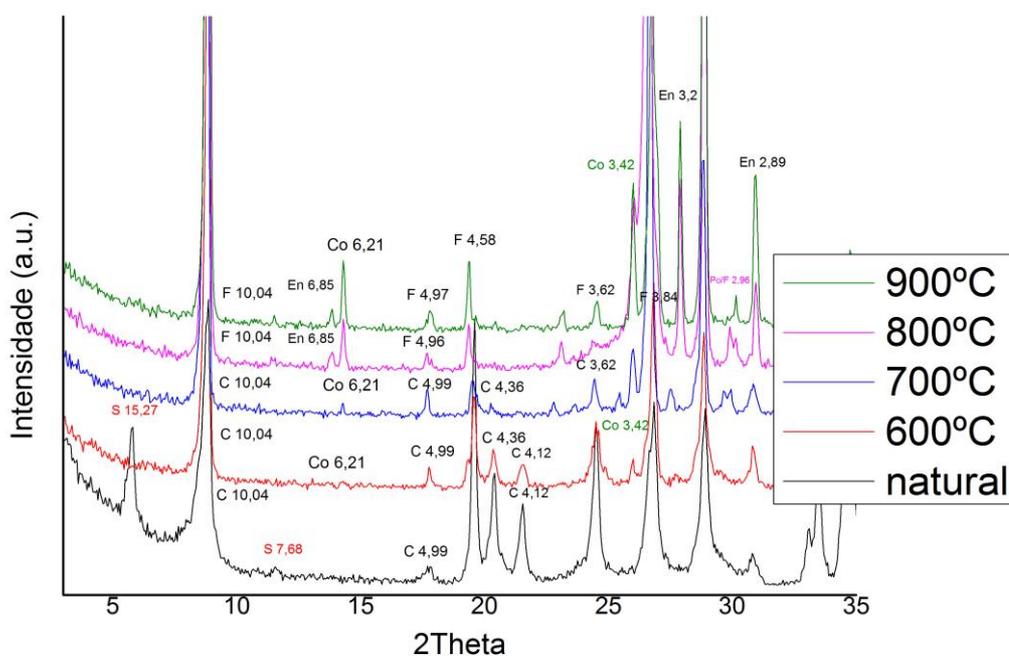


Figura 38: Difratogramas do plano 001 dos processamentos a 7,7GPa. Os valores em verde são as distancias dos picos em Å.

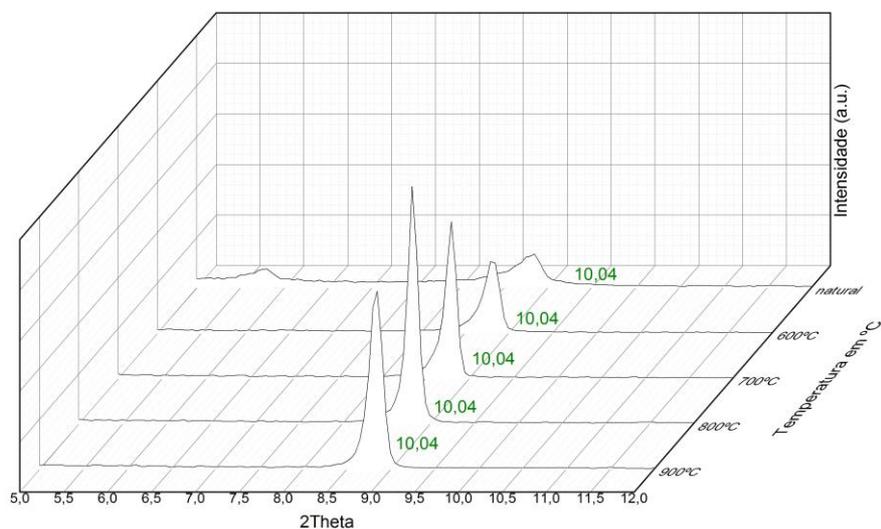
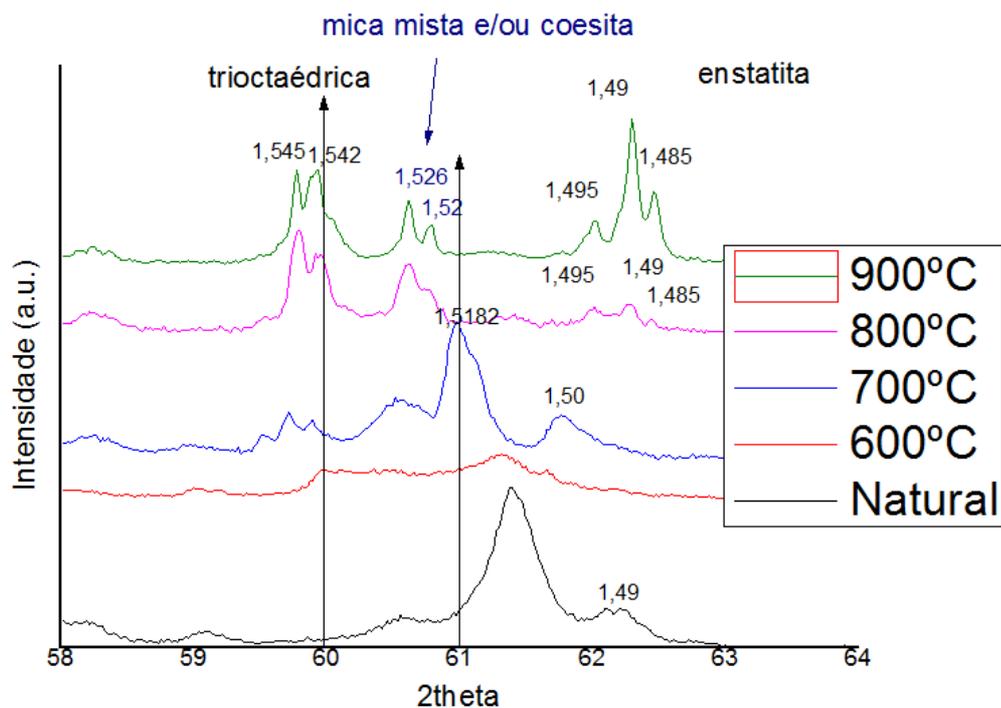


Figura 39: Difratogramas da amostra na pressão de 7,7GPa na região do parâmetro  $b$ . A 800°C inicia uma mudança de ângulos para valores mais próximos de 60°. Os valores em verde são as distancias dos picos em Å.



### 5.3.2. Espectroscopia por Transmissão de Infravermelho

A figura 40 apresenta os espectros da amostra natural e das amostras processadas a 7,7GPa. Nos experimentos de 600 e 700°C não há mudanças significativas nos espectros entre 600 e 1800 $\text{cm}^{-1}$  (FIGURA 40). O espectro de 800°C apresentam mudanças nas bandas entre 900 e 1200 $\text{cm}^{-1}$ . O pico 1630 $\text{cm}^{-1}$  que esta relacionado com as ligações de H<sub>2</sub>O reduz com o aumento gradativo da temperatura. Na região ligada a hidroxila (FIGURA 41), as bandas que representam ligações entre Fe<sup>3+</sup>Fe<sup>2+</sup>-OH e Fe<sup>3+</sup>Mg<sup>2+</sup>-OH se mantém estáveis porém com o aumento da temperatura a forma inicial de pico duplo se modifica com o estreitamento para valores próximos a banda 3533 $\text{cm}^{-1}$ . A figura 42 apresenta o espectro de 900°C onde ocorre uma série de mudança nos valores das bandas entre 600 e 1200 $\text{cm}^{-1}$ .

Figura 40: Espectro de infravermelho da processada com pressão de 4GPa.

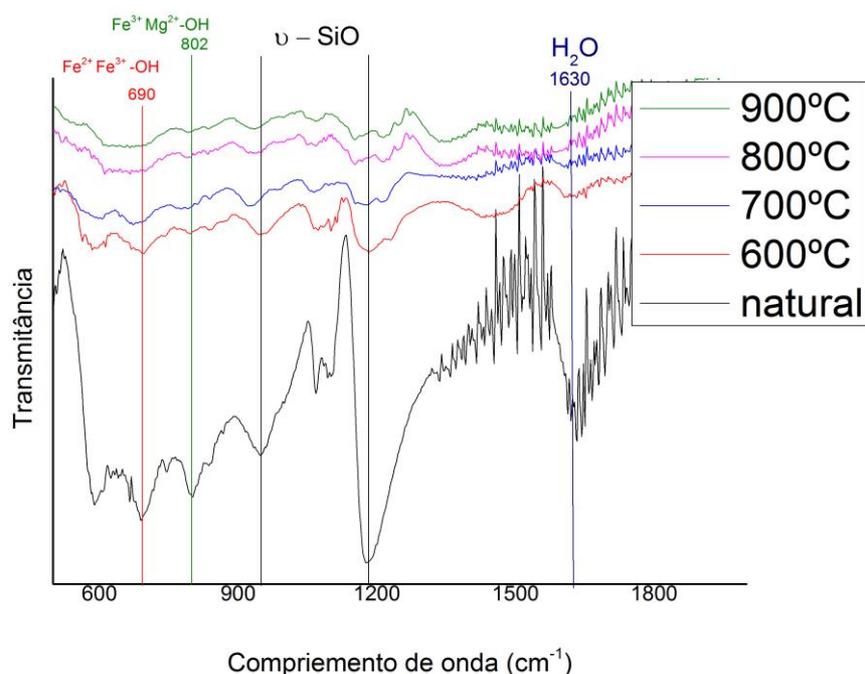


Figura 41: Espectro de infra vermelho da processada com pressão de 4GPa.

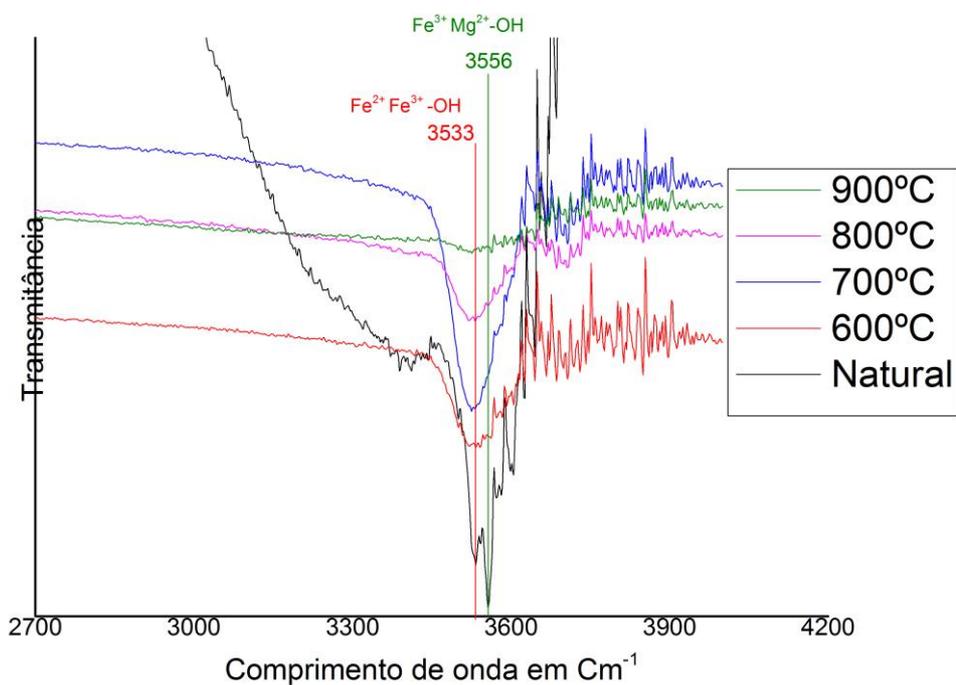
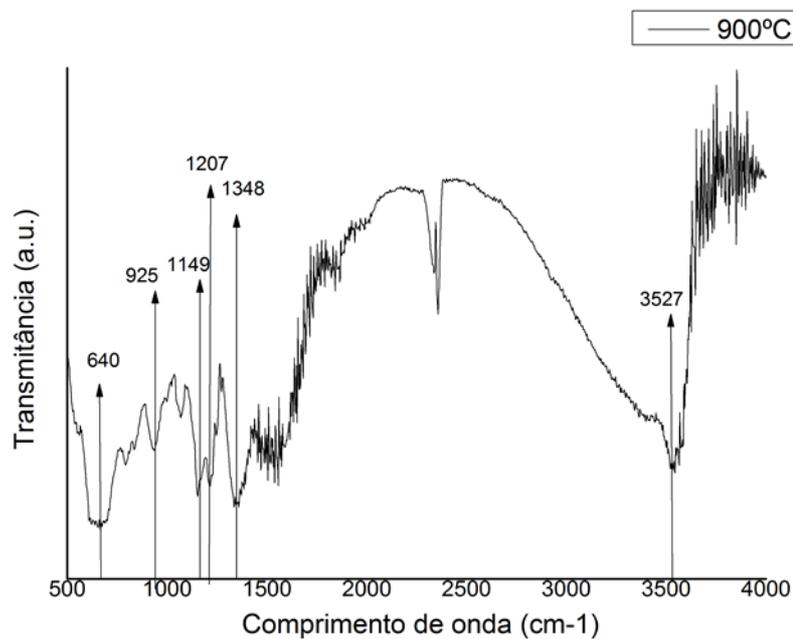


Figura 42: Espectro de infravermelho da processada com pressão de 4GPa e 900°C



### 5.3.3 Microscópio Eletrônico de Varredura

A figura 43 apresentam uma imagem de MEV do processamento a 800°C e a 7,7 GPa. A imagem de MEV apresenta heterogeneidade, há minerais placóides com tamanho  $<10\mu\text{m}$ , que por vezes formam agregados e minerais de arestas retas com tamanho  $>10\mu\text{m}$ . A figura 44 é uma imagem, também a 800°C, de MEV de um mineral prismático com menores quantidades de minerais placóides e tabulares dispersos.

Figura 43: Imagem de MEV do processamento a 800°C e 7,7GPa.

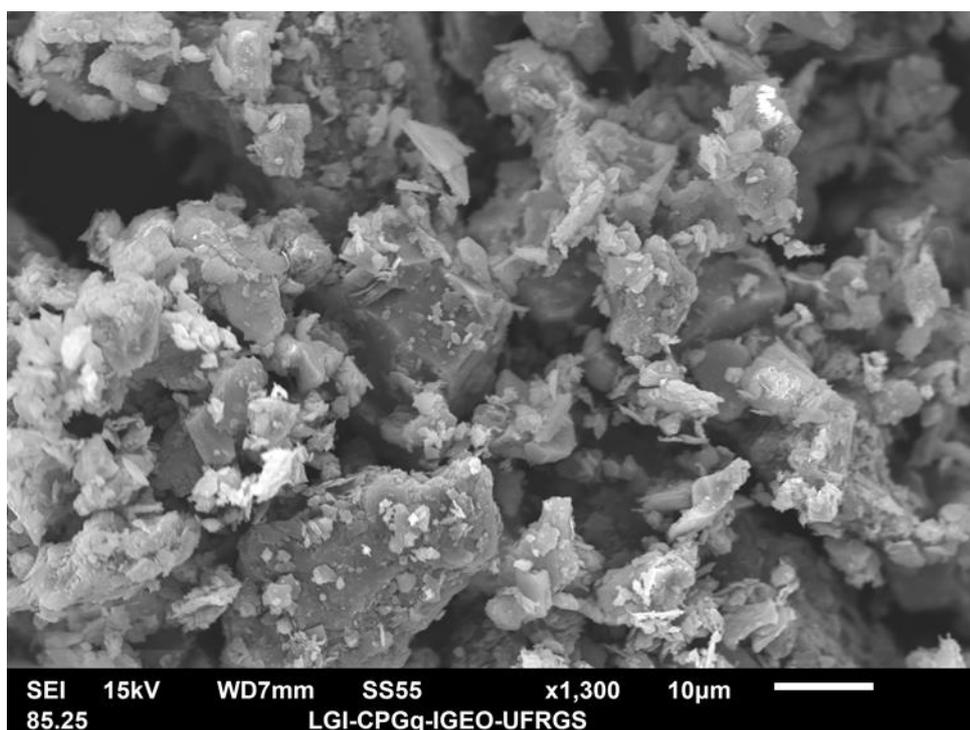
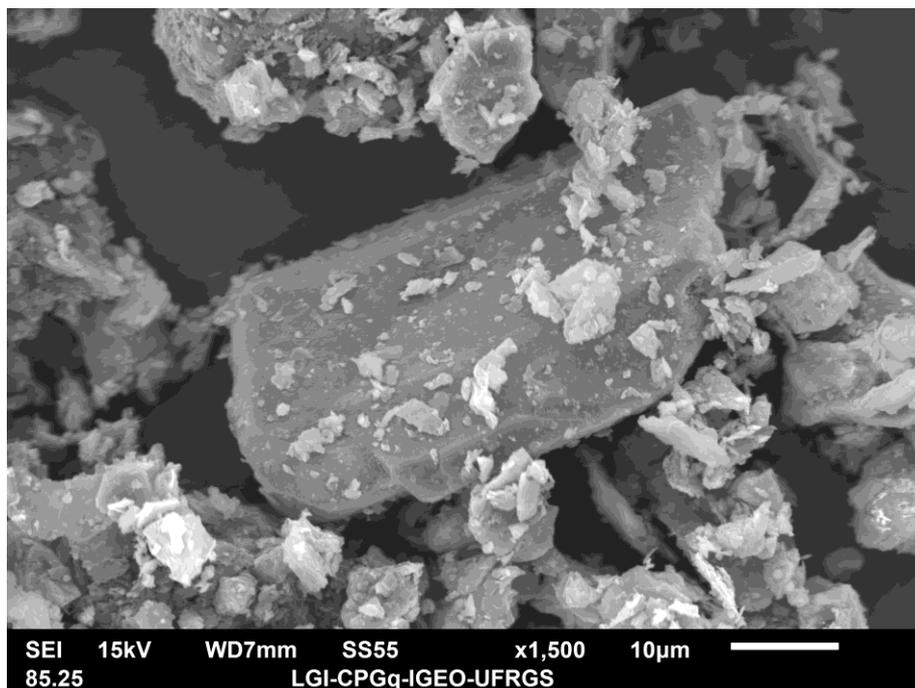


Figura 44: Imagem de MEV do processamento a 800°C e 7,7GPa. Mineral prismático



#### 5.3.4 Microsonda Eletrônica

As análises de ME foram realizadas no experimento de 7,7GPa e 700°C. A figura 45 mostra onde alguns pontos foram realizados na amostra. A tabela V apresenta resultados de análises pontuais realizadas 1,5, 30 e 31.

Figura 45: Imagem de ME do processamento a 7,7GPa e 700°C. Os minerais de coloração clara são micas e os minerais de coloração escura arredondados são quartzo.

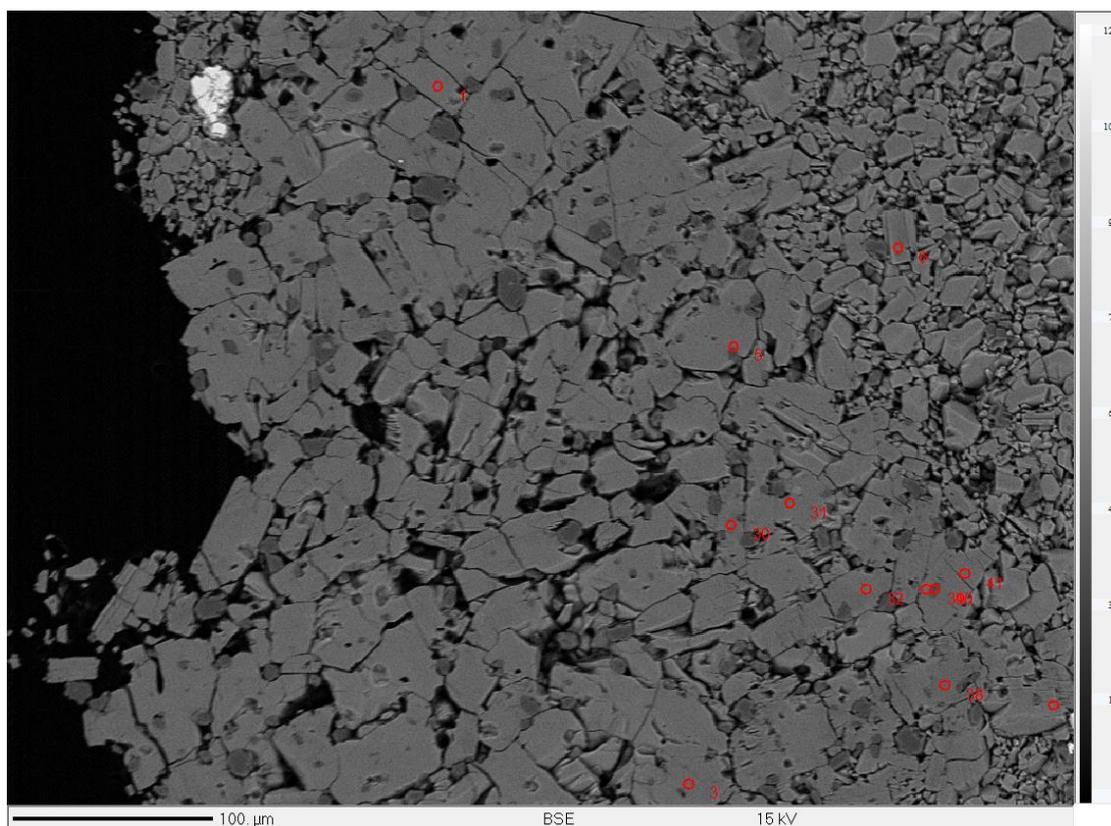


Tabela V: Análises pontuais realizados nos pontos 5, 30 e 31, respectivamente.

Na <sub>2</sub> O	SiO <sub>2</sub>	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Total
0,00	52,97	6,75	3,58	9,91	0,00	0,05	22,41	96,23
0,02	53,54	6,62	3,96	9,98	0,00	0,06	21,59	95,10
0,04	55,08	6,92	4,27	9,95	0,05	0,08	19,38	95,50

## 6. Discussão dos Resultados

Os resultados dos processamentos demonstram diferentes mudanças mineralógicas devido às condições impostas. Os experimentos a 1atm, em condições oxidantes, não demonstraram mudanças estruturais no sítio octaédrico enquanto que em todos os processamentos com pressão e em condições oxirredutoras demonstraram mudança. Também a 1atm, a perda de picos característicos da celadonita se deu a temperatura (~500°C) menor que em processamentos com pressão (600°C em 2,5GPa e 800°C em 4 e 7,7GPa°C).

Esses dados estão de acordo com as análises de DTA e TGA (FIGURA 12). Na DTA picos exotérmicos precedidos de um pico endotérmico marca a mudança de fase ( MIELENZ 1953). No TGA a temperatura de ~530°C é onde a maior taxa de perda de massa da estrutura (FIGURA 12). As análises de TGA e DTA têm resultados concordantes com os experimentos de 1atm e o aumento progressivo da temperatura(FIGURA 12 e 15). Segundo Kallai e Rozenson (1980) a formação de hematita, tem ligação direta com a oxidação e perda do  $Fe^{2+}$  no octaedro da celadonita que também é concomitante com a perda de hidroxila. A temperatura de 800°C a 1atm o pico plano basal tem grande perda de intensidade se torna menos simétrico. Há ausência de picos característicos nos difratogramas, a perda das bandas de FTIR, a formação de hematita e a presença no MEV fragmentos sem estrutura definida indica que a maioria da amostra sofreu amorfização e/ou fusão parcial em 800°C, sendo observável o aumento dos picos de quartzo, hematita e o plano basal não corresponde mais a celadonita.

Os processamentos a 2,5GPa apresentam mudanças significativas nas análises de DRX somente em 600°C. Na temperatura de 600°C o intervalo de ângulo entre 19° e 22° os picos da celadonita não estão mais presentes (FIGURA 22). Essa mudança é concomitante com a presença de ângulos no parâmetro b mais próximos de 60°(FIGURA 22 e 24). Na temperatura de 700° há um aumento de intensidade do pico do plano basal (FIGURA 23) concomitante com picos que não

correspondem mais a celadonita no intervalo entre 5° e 35°. Também em 700°C e 2,5GPa, o parâmetro *b* muda para valores ainda mais próximos de 60° (FIGURA 24). Na temperatura de 700°C e 2,5GPa, os ângulos entre 5° e 35° agora correspondem a micas da série flogopita-anita. Esse dado concorda com a mudança do parâmetro *b* para ângulos mais próximos de 60° que reflete a maior ocupância da camada octaédrica (GREEN, 1981). O FTIR também apresenta mudanças no mesmo intervalo de temperatura, 600 e 700°C (FIGURA 26). Ao invés de bandas duplas ligadas a hidroxila 3533 e 3556cm<sup>-1</sup>, há somente uma banda próxima a 3530cm<sup>-1</sup> (FIGURA 26). As imagens de MEV mostram a diferença entre a morfologia das fases envolvidas a 500 e 700°C ( FIGURAS 27 e 28). A 500°C, a imagem é composta por minerais tabulares enquanto que a 700°C a imagem é composta por um mineral placóide semelhante à biotita. A 900°C a falta de intensidade dos picos no DRX, a ausência de bandas bem definidas no FTIR é interpretada com a fusão da amostra.

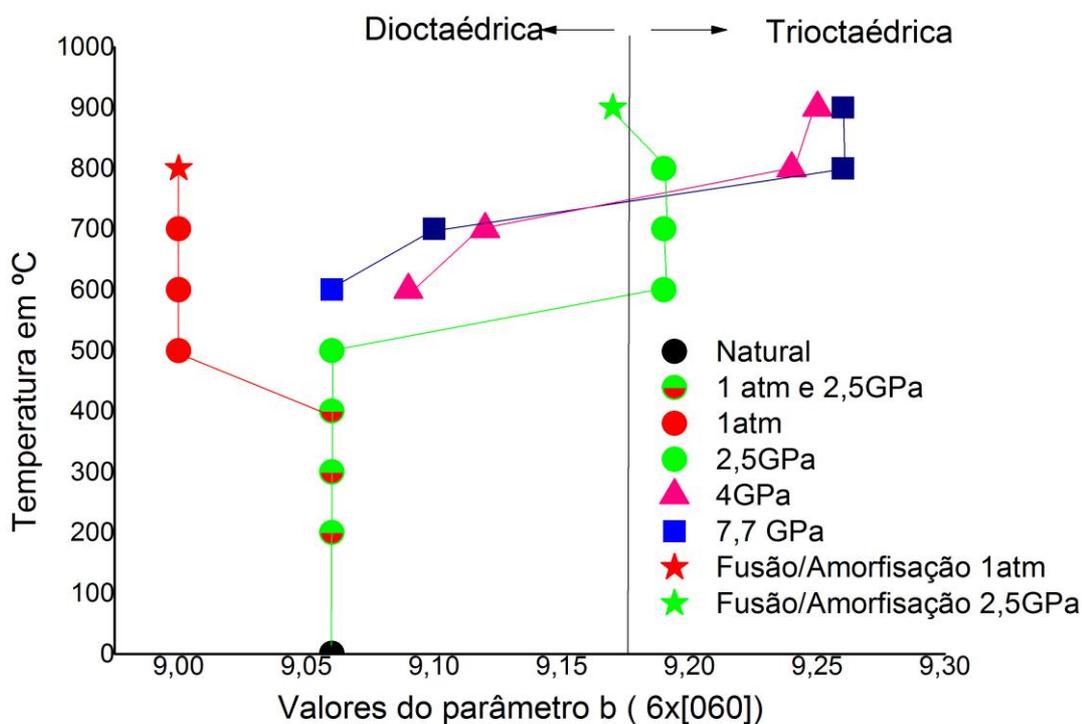
Nos experimentos a 4GPa até a temperatura de 700°C, as análises de DRX não apresentam mudança nos ângulos dos picos característicos da celadonita, no intervalo entre 5° e 35°, além dos picos 6,18Å e 3,42Å que são característicos da coesita (FIGURA 29). O processamento a 4GPa e 800°C não apresenta picos no intervalo de ângulo entre 5° e 35° característicos da celadonita e sim de micas da série flogopita-anita. Também a 800°C há um aumento do valor do plano basal para 10,12Å e aumento do [002] (*d* =5,04Å) (FIGURA 29 e 30). Além dessas mudanças, em 800°C há picos com valores de *d* 6,85Å, 3,2Å e 2,89Å com alta intensidade, esses picos são característicos do piroxênio enstatita. O parâmetro *b*, nos processamentos a 4GPa, tem mudança gradativa para valores mais próximos de 60° com o aumento da temperatura(FIGURA 31). Em 800°C não há mais picos de micas ou argilominerais dioctaédricos. Os valores de ângulos do parâmetro *b* nas temperaturas de 800° e 900° são valores de próximos a 60° (*d* = 1,54Å, *b* = 9,24) (FIGURA 31). Essa mudança reflete o aumento de ocupação na camada octaédrica (GREEN, 1988). A mudança de ângulos dos picos da pirita para valores como 2,72Å e 2,65Å é interpretada redução da pirita para formação de pirrotita. A formação de pirrotita a partir de pirita nos experimentos utilizando capsulas de grafite tem relação direta com as reações descritas por Hall (1981) em xisto grafitosos. A 900°C temos a ausência de picos de estruturas dioctaédricas e coesita nos difratogramas (FIGURA 29 e FIGURA 31), restando apenas picos da mica

trioctédrica, da enstatita e da pirrotita. Nos espectros de FTIR na região entre 900 e 1200 $\text{cm}^{-1}$  não há mudanças nas bandas até 800°C. Nos experimentos a 800°C as novas ligações 998 e 667 $\text{cm}^{-1}$  (FIGURA 32) são compatíveis com micas trioctaédricas da série flogopita-anita (BERAN, 2002). No FTIR os picos duplo da celadonita na região de 3533 e 3556  $\text{cm}^{-1}$  sofrem estreitamento com o aumento progressivo da temperatura, concentrando a banda no comprimento de onda de 3527  $\text{cm}^{-1}$  (FIGURA 33). Segundo Beran (2002), esse comprimento de onda representa o alto teor de ferro ligado a hidroxila na série flogopita-anita. A imagem de MEV (FIGURA 35) do experimento a 4GPa e 700°C, apresenta uma homogeneidade da amostra composta por minerais tabulares. A imagem de MEV (FIGURA 36) no experimento de 900°C e 4GPa nos mostra uma heterogeneidade nas fazes envolvidas, pela primeira vez as imagens exibem minerais prismáticos > que 20 $\mu$ .

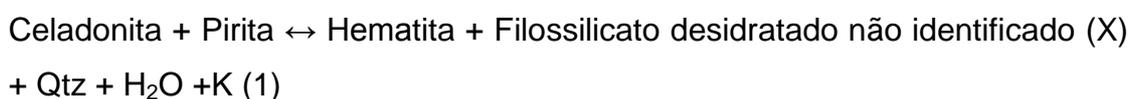
Nos processamentos 7,7GPa as análises de DRX mostram que a celadonita é estável até a temperatura de 700°C (FIGURA 37). Em 800°C não há presença de picos correspondentes a celadonita no intervalo entre 5° e 35° e o parâmetro b não apresenta picos de micas ou argilominerais dioctaédricos (FIGURA 37 e 39). Os picos em 800°C correspondem a micas da série flogopita-anita, coesita e pirrotita. Os dados de FTIR estão de acordo com as análises de DRX onde as principais mudanças acontecem no mesmo intervalo de temperatura. Como nos experimentos de 2,5GPa e 4GPa os experimentos de 7,7GPa tem o afinamento do pico ligado na hidroxila na região próxima a banda 3530 $\text{cm}^{-1}$  com o aumento temperatura (FIGURA 41 e 42) . Os comprimentos de ondas na região entre 600 e 1200 $\text{cm}^{-1}$  sofrem grandes modificações (FIGURA 40), aparecendo ligações entre Si-O-AL (BERAN 2002). As imagens de MEV do processamento a 800°C e 7,7GPa apresenta uma heterogeneidade nas morfologias (FIGURA 43). Há presença de minerais placóides com tamanho de até 10 $\mu\text{m}$  e minerais de forma prismático com arestas retas >20 $\mu\text{m}$ . As análises de ME realizadas na amostra de 700°C e 7,7GPa diferiu pouco das análises realizadas por Tolotti (2015). Há uma pequena variação para quantidades menores de  $\text{SiO}_2$  e quantidades maiores de FeO. Todas as análises obtidas demonstram mudanças da mineralogia no mesmo intervalo de temperatura.

A figura 50 mostra todos os parâmetros  $b$  dos processamentos e da amostra natural. Para esse gráfico foi selecionado apenas os ângulos de maior distância no intervalo do parâmetro  $b$ . Mesmo dentro dos processamentos com pressão há diferenças (FIGURA 46). Os processamentos de 2,5GPa apresenta mudanças significativas na temperatura de 600°C, enquanto que os processamentos a 4GPa e 7,7 GPa apresentam mudanças similares somente a 800°C (FIGURA 46). A 7,7GPa a celadonita mantém estrutura menos alterada a 700°C quando comparado aos outros experimentos, o que comprova um aumento da estabilidade com o aumento da pressão aplicada. As mudanças ocorridas nas pressões de 4 e 7,7 GPa a 800°C são abruptas e com uma mudança de parâmetro muito maior que 2,5GPa (FIGURA 46). Entre as pressões de 4 e 7,7 GPa notamos que a 7,7GPa há uma resistência maior a mudança do parâmetro  $b$  que a 4GPa (FIGURA 46), porém quando a mudança ocorre (800°C) os valores do sobem para valores mais altos que 2,5GPa e 4GPa, ou seja, ocorre maior ocupância na camada octaédrica octaédrico.

Figura 46: Compilação dos parâmetro  $b$  de todos os experimentos. Os

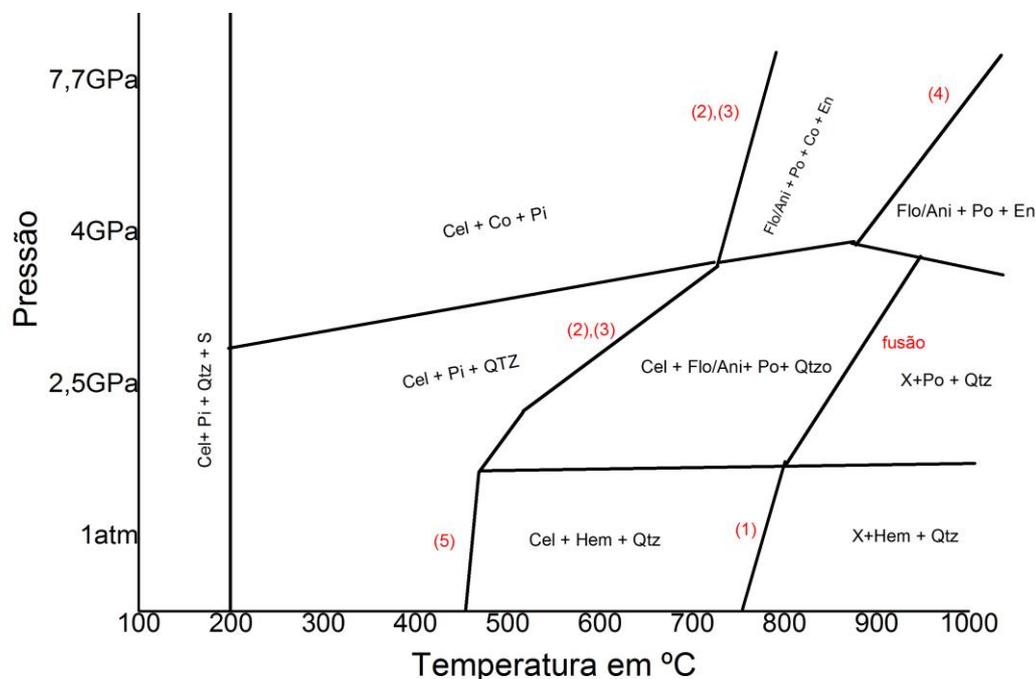


Os processamentos com altas pressões também diferem em mineralogia. Os processamentos a 2,5GPa não produziram o piroxênio como os processamentos a 4 e 7,7GPa. Entre os processamentos de 4 e 7,7GPa a diferença mais significativa é a manutenção dos picos da coesita. Esse dado é interpretado como o aumento da estabilidade do componente trioctédrico e o consumo do componente dioctédrico. A redução da pirita para pirrotita demonstra o caráter redutor do sistema, com a redução de parte de  $\text{Fe}^{3+}$  para  $\text{Fe}^{2+}$  é descrita pela reação:  $\text{FeS}_2 + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{FeS} + \text{S}^{2-}$  (Hall, 1986). As interpretações dos dados acima sugerem de forma simplista as seguintes reações:



As paragêneses minerais encontradas no trabalho são resumidas em um diagrama de pressão e temperatura (FIGURA 47). As reações anteriormente descritas são plotadas com os números correspondentes no diagrama, as linhas marcam o intervalo de temperatura entre diferentes paragêneses.

Figura 47: Diagrama de Pressão v.s. Temperatura. Cel = celadonita, Pi= pirita, Qtz = quartzo, S = saponita, Co = Coesita, Flo/Ani = mica da série flogopita anita, En = Enstatita Po = pirrotita, X= filossilicado não indentificado



As reações de formação da pirrotita e de micas trioctaédricas (série flogopita/anita) são concomitantes. A reação descrita por Hall (1986) demonstra a liberação de  $S^{2-}$  na formação da pirrotita. A reação de formação de micas trioctaédricas da série flogopita-anita exige a liberação de  $SiO_2$ ,  $H_2O$  e K da estrutura da celadonita (CROWLEY E ROY 1968). Essa reação explica o aumento dos picos de coesita e quartzo nos experimentos com o aumento da temperatura e condição mais redutora. Logo essas reações de formação da pirrotita e de micas trioctaédricas gera liberação de um fluido silicatado rico em enxofre e potássio.

A compilação dos dados demonstra um efetivo mecanismo de metassomatismo mantélico. Antigas crostas oceânicas alteradas formam celadonita. A celadonita quando subductada em geotermas frias, geralmente envolvendo duas crostas oceânica, tem um grande potencial de transporte de água e elementos incompatíveis para o manto, já que sua estabilidade aumenta com o aumento da pressão (FIGURA 47). Outro ponto a ser observado é que somente a pressão não causa mudanças estruturais na celadonita, esse dado pode ser facilmente observado

nos experimentos de 2,5GPa, 4GPa e 7,7GP. A celadonita pode chegar a profundidades aproximadas de 260 km (7,7GPa) se as temperaturas forem inferiores a 700°C.

## 7. Conclusões

Com o presente trabalho conseguimos abrir o campo de estabilidade da celadonita para altas pressões e altas temperaturas. O metamorfismo celadonita + pirita  $\leftrightarrow$  flogopita/anita + pirrotita gera fluídos silicatados ricos em enxofre e com potássio, que pode ser considerado uma primeira fase de metassomatização. Esse fluído pode ser: I) um agente metassomatizante da crosta ainda não alterada, onde está contida a celadonita e a pirita, II) pode migrar e metassomatizar a cunha mantélica III) pode migrar para sistemas superiores metassomatizando rochas menos profundas. Após a liberação desses fluídos, a paragênese formada pode continuar sendo subductada para maiores profundidades e na sua fusão provocar o metassomatismo de regiões mais profundas do manto terrestre já que estruturas trioctaédricas são resistentes a temperaturas superiores a 1000°C .

A segunda fase de metassomatismo se dará em temperaturas mais elevadas onde ocorrerá a fusão da paragênese formada pelo metamorfismo da amostra, flogopita/anita + pirrotita. Esse mecanismo de metassomatismo mantélico, gerado pela alteração da crosta oceânica, se demonstra muito eficiente e pode ser efetivo desde os primeiros eventos de subducção na Terra. Esse mecanismo necessita somente da interação entre crosta oceânica e a água do mar para sua formação. Logo os primeiro eventos metassomaticos terrestres não necessitavam diretamente do aporte de argilominerais de alteração de uma crosta continental prévia. Esses eventos metassomaticos ocasionados pela alteração da crosta oceânica podem: I) contribuir para a hidratação da cunha mantélica provocando a fusão do manto, II) aumentar a geoterma terrestre pelo decaimento de potássio, III) formar reservatórios mantélicos de magmas alcalinos e cálcio-alcalinos. Esse mecanismo demonstra que a evolução geoquímica terrestre é afetada diretamente pela interação entre a litosfera e a hidrosfera.

## 8. REFERÊNCIAS

ALIANI, P.A.; BJERG, E.A. ; NTAFLLOS, T. H., (2004) Evidencias de metasomatismo en el manto sublitosférico de Patagonia. *Revista de la Asociación Geológica Argentina*. v. 59, p. 539–555.

ARANOVICH, L.Y.;, NEWTON, R.C.; (1998) Reversed determination of the reaction: phlogopite + quartz = enstatite + potassium feldspar + H<sub>2</sub>O in the range 750–875°C and 2–12 kbar at low H<sub>2</sub>O activity with concentrated KCl solutions. *American Mineralogist*, v. 83, p. 193–204.

BERAN, A., (2002). Infrared spectroscopy of micas. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* ; v.46 (1): p 351–369.

BRINDLEY, G.W.; BROWN, G., (1980). Crystal structures of clay minerals and their X-rayidentification. Londres: Mineralogical Society. p. 285.

CARNIEL L.H.; CONCEIÇÃO, R.V.; DANI, N.; STEFANI, V.F.; BALZARETI, N.M.;REIS, R., (2014) Structural changes of potassium-saturated smectite at high pressures and high temperatures: application for subduction zones. *Elsiever Science, Amsterdam. Applied Clay Science* v.102, p.164-171.

CROWLEY M.S.; ROY, R. (1964) Crystalline solubility in the muscovite and phlogopite groups. *American Mineralogist*. v.49 p.348 362.

CADEÑO, D.G., (2015). Esmeclita como agente transportador de nitrogênio para o manto sublitosférico. Porto Alegre, 95f. Trabalho de Conclusão de Curso, Instituto de Geociências , Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Green T.H. (1981) Synthetic high-pressure micas compositionally intermediate between the dioctahedral and trioctahedral micas series. *Contributions to Mineralogy and Petrology*. - v. 78, nº 4, p. 452-458.

Grim, R. E., (1953). *Clay mineralogy*: McGraw-Hill Book . p. 384.

Hall L. J., (1986). Pyrite-pyrrhotine redox reactions in nature. *Mineralogical Magazine*, v. 50, p. 223-9,

Hart, R.A., (1973). Geochemical and geophysical implications of the reaction between seawater and the oceanic crust. *Nature*. v.243, p.76– 78.

HÉKINIAN, R., (1973). Petrology of rocks from the northeastern Indian Ocean basins and the ninety east ridge. *EOS, Trans., Am. Geophys. Union* v.54 (11), p.1006–1008.

HOLLER, F.J.; SKOOG, D.A.; CROUCH, S.R.,(2009) *Princípios de análise instrumental*. Nova Iorque: Bookman.

ISMADJI, S. SOETAREDJO, F.E.; AYUCITRA, A. (2015). *Clay Materials for Environmental Remediation*, SpringerBriefs in Green Chemistry for Sustainability, v.25 p.319.

KOPYLOVA, M.; NAVON, O.; DUBROVINSKY, L.; KHACHATRYAN, G., (2009). Carbonatitic mineralogy of natural diamond-forming fluids. *Earth and Planetary Science Letters*, v.291, p.126-137.

KLOPROGGE, J.T.; FROST, R.L.(2005) Infrared emission spectroscopy of clay minerals. *The Application of Vibrational Spectroscopy to Clay Minerals and Layered Double Hydroxides*. CMS Workshop Lectures, v.13 p.99-114.

MCLACHLAN JR, D. (1957). *X-ray Crystal structure*. Nova Iorque: McGraw-Hill Book Company. p.416.

MÖLLER A.; APPEL P.; MEZGER P., SCHENK.,(1995) Evidence for a 2 Ga subduction zone: Eclogites in the Usagaran belt of Tanzania. *Geology* ; v. 23 (12): p.1067–1070.

ODIN, G.S.; DESPAIRIES, A.; FULLAGAR, P.D.; BELLON, H., DECARREAU, A.; FRÖHLICH, F.; AND ZELVEDER M. (1988) Nature and geological significance of celadonite. In G.S. Odin, Editor, *Green Marine Clays: Developments in Sedimentology*, Elsevier Science, Amsterdam. v.45: p.337-398.

SCHRAMM B.; COLIN, W. D.; GILLIS, M.K.; LACKSHEWITZ, K., (2005) Quantitative assessment of chemical and mineralogical changes due progressive low-temperature alteration of East Pacific Rise basalts from 0 to 9Ma. Elsevier Science, Amsterdam. *Chemical Geology*. v. 218 p. 281-313.

SOUZA, M.R.W. (2015). Diagrama de fases leucita-nefelina-diopsídio a 4gpa e condições anidras: desenvolvimento e implicações na gênese de rochas ultrapotássicas. Trabalho de conclusão de curso. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Instituto de Geociências. Curso de Geologia,

MIELENZ R. C.; SCHIELTZ N. C.; KING M. E. (1953). Thermogravimetric analysis of clay and clay-like minerals, *Clays and Clay Minerals*. v. 2, p.385-314.

MÖLLER, A.; APPEL, P.; MEZGER, K.; AND SCHENK, V.; (1995) Evidence for a 2 Ga subduction zone: eclogites in the Usagarian belt of Tanzania: *Geology*, v. 23, p.1067–1070.

PARRA, T.; VIDAL, O.; AGARD, P. (2002). A thermodynamic model for Fe–Mg dioctahedral K white micas using data from phase-equilibrium experiments and natural pelitic assemblages. *Contribution Mineral Petrology*. v. 143. p. 706–732

REED, S.J.B., (2015) *Electron microprobe analysis and scanning electron microscopy in geology*. Cambridge: Cambridge University Press, p. 312.

SHASHKINA, V. P.; VOLYNIA W., (1961). Mineralogy of weathered basalt crust in: *Internat. Geology Rev.*, v. 3, p. 393-407; translated from *Lvov. Geol. Obshch. Mineralog. Sborrik*, 1959, no. 13, p. 190-211, (russo).

SANTOSH, M; SHIGENORI, M.; TSUYOSHI, K.; SHINJI, Y, (2010). Orogens in the evolving Earth: From surface continents to 'lost continents' at the core-mantle boundary. *Geological Society*. v.338. p.77-116. 10.1144/SP338.5.

STEFANI, V.F; CONCEIÇÃO, R.V.; CARNIEL, L.C.; BALZARETTI, N.M. (2014). Stability of lanthanum-saturated montmorillonite under high pressure and high temperature conditions. *Applied Clay Science*, v. 102, p. 51-59.

TAKEDA H. E.; ROSS M. (1975). Mica polytypism: dissimilarities in the crystal structures of coexisting 1M and 2M1 biotite'. *American Mineralogist.*, v. 60, p.1030-1040.

THOMPSON, G. (1973) A geochemical study of the low-temperature interaction of sea-water and oceanic igneous rocks. *EOS, Trans., Am. Geophys. Union* v.54 (11), p.1015–1019.

TOLLOTTI, C.K. (2015) Estudo dos argilominerais de basaltos da Província Magmática do Paraná, região do Alto Uruguai, RS. Trabalho de conclusão de graduação em geologia. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Instituto de Geociências. Curso de Geologia, 2015.

YOUNG, R.A. (1995). *The Rietveld Method*. Oxford: Oxford University Press. p. 298.

ZHENG, YONG-FEI; ZHAO, ZI-FU. (2017) Introduction to the structures and processes of subduction zones. *Journal of Asian Earth Sciences*, v. 145, p.1-15.